Е. Ю. ОРЛОВА

Химия и технология бризантных взрывчатых веществ

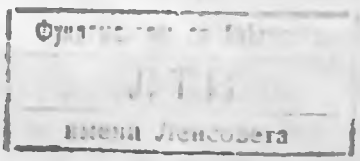
ОБОРОНГИЗ · 1960

НШ 5856

Е. Ю. ОРЛОВА
Доктор технических наук, профессор

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

114134



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ОБОРОНГИЗ
Москва 1960

ПРЕДИСЛОВИЕ

Со времени выхода в свет известной монографии А. Г. Горста «Химия и технология нитросоединений» прошло около двадцати лет. За эти годы химия и технология взрывчатых веществ получили большое развитие, а производство взрывчатых веществ превратилось в одну из важных отраслей химической промышленности.

Рост производства взрывчатых веществ был бы немыслим без соответствующего быстрого развития их химии и технологии и в первую очередь без создания теоретических основ процессов нитрования.

В последние годы зарубежная печать широко освещает вопросы химии, а отчасти и технологии взрывчатых веществ. Крупный вклад внесен трудами советских химиков, в особенности работами академика А. В. Топчиева и А. И. Титова. В частности, созданная А. И. Титовым теория нитрования, основанная на последних работах, посвященных изучению природы нитрующих смесей, позволяет разработать рациональные технологические процессы производства взрывчатых веществ.

В отечественной литературе отсутствуют работы, обобщающие теоретический и экспериментальный материал по химии и технологии взрывчатых веществ, накопившийся за последние двадцать лет. Автор надеется, что его книга частично восполнит этот пробел.

В настоящей книге систематизирован материал о свойствах и способах получения бризантных взрывчатых веществ, рассмотрены теоретические основы технологических процессов и отражено по литературным данным состояние производства ВВ за рубежом.

Книга состоит из трех частей, охватывающих три важнейших класса индивидуальных взрывчатых веществ. В первой части описываются нитросоединения, во второй — нитроамины и в третьей — эфиры азотной кислоты.

В первых главах каждой части освещаются общие свойства взрывчатых веществ данного класса и теоретические основы процесса их получения. Далее дается описание химии и технологии важнейших представителей этого класса.

В первой части, кроме указанного, описана кинетика процесса нитрования в гомогенных и гетерогенных условиях, а также технологическое оформление процесса нитрования и кислотное хозяйство завода ВВ.

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю А. Г. Горсту, книга которого «Химия и технология нитросоединений» служила примером при создании настоящей монографии. Автор также весьма благодарен К. К. Андрееву, А. С. Бакаеву, Г. И. Мельникову, Н. Е. Мойсак, В. Н. Назарову, С. Л. Симоненко и А. И. Титову за критические замечания и советы.

Особую признательность автор приносит научному редактору книги Г. А. Авакяну, который, помимо тщательного просмотра работы и внесения необходимых исправлений и добавлений, составил также таблицы взрывчатых и термохимических величин для взрывчатых веществ, их исходных и промежуточных продуктов.

Все критические замечания и рекомендации будут приняты автором с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Взрывчатыми веществами (ВВ) называются системы, склонные под влиянием внешнего воздействия к чрезвычайно быстрому химическому превращению, сопровождающемуся выделением большого количества тепла и высоконагретых газов, которые способны совершать работу перемещения или разрушения. В отличие от сгорания обычных топлив, реакция взрыва ВВ протекает без участия кислорода воздуха.

Взрывчатые вещества являются концентрированными источниками энергии и поэтому широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Старейшей областью применения их является горная промышленность. В настоящее время ВВ используются в строительной, торфяной, нефтяной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве. Взрывчатые вещества широко применяются в военном деле и поэтому особого развития эта отрасль промышленности достигла в период второй мировой войны.

Технология взрывчатых веществ изучает методы и процессы производства этих веществ. Технологическое оформление процессов производства ВВ базируется на свойствах исходных, промежуточных и конечных продуктов и определяется характером протекающих реакций (тепловой эффект, газовыделение и т. п.).

Факторы, обусловливающие технологическое оформление процесса производства взрывчатых веществ, разнообразны, и построение наименее опасного и вместе с тем наиболее экономичного процесса возможно только с учетом этих факторов.

При разработке технологии, выборе сырья, аппаратуры, оборудования и инструмента все опасные операции необходимо выделять особо и предусматривать при их выполнении необходимые профилактические меры. На опасных операциях должны широко использоваться контрольно-измерительные автоматические приборы, электронная техника и автоблокировка, что способствует также правильному ведению технологического процесса. Полная автоматизация, включающая автоматический контроль и автоматическое управление, обеспечивает надежность и безопасность работы.

1. Возникновение и развитие производства взрывчатых веществ

Промышленность взрывчатых веществ возникла во второй половине девятнадцатого века, но значительное развитие она получила лишь в двадцатом столетии на базе бурного роста основной химической промышленности, а также коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности — источников органического сырья для основных бризантных ВВ.

Первыми возникли производства нитратов спиртов — пироксилина и нитроглицерина. В конце XIX и начале XX вв. на вооружение были приняты нитропроизводные ароматических соединений (пикриновая кислота, тротил, тетрил и др.), свойства которых делали значительно менее опасными их производство и обращение с ними. Последнее об-

стоятельство позволило широко применять их для снаряжения снарядов.

В период подготовки к первой мировой войне страны, развязавшие ее, заготовили большое количество боеприпасов. Однако расход снарядов оказался более значительным, чем это предполагалось. Стало ясно, что именно артиллерийский огонь является самым губительным и наносит наибольшие потери.

Расход боеприпасов за период 1870—1918 гг. приведен в табл. 1.

Таблица 1

Период	Страна	Количество снарядов млн. *т*
1870—1871 (франко-прусская война)	Пруссия	0,65
1904—1905 (русско-японская война)	Россия	0,90
1914—1918 (I мировая война)	Россия	50
То же	Австро-Венгрия	70
»	Англия	170
»	Франция	190

Большой расход боеприпасов во время первой мировой войны вызвал рост промышленности взрывчатых веществ. На вооружение были приняты многие полинитросоединения ароматических углеводородов, получающихся при коксовании каменного угля и пиролизе нефти. Чтобы удовлетворить возросшие потребности во взрывчатых веществах, для снаряжения снарядов стали широко применять смеси главным образом на основе аммонийной селитры.

Вторая мировая война потребовала еще бóльшего количества ВВ. Расход их значительно превысил расход во время первой мировой войны. Так, например, в 1910 г. мировое производство ВВ составляло 390 тыс. *т*, а во время второй мировой войны только в Германии производство ВВ было значительно выше, что видно из табл. 2.

Таблица 2

Германия, годы	Производство в тыс. *т*	
	ВВ (в том числе NH_4NO_3)	порох
1942	283,0	150
1943	410,0	238
1944	495,6	258

Однако и эти размеры производства ВВ в Германии не покрывали потребности фронта, которая составляла 600 тыс. *т* в год. Как видно из приведенных данных, эта цифра не была достигнута. Ее пытались достичь широким суррогатированием. Недостающее количество ВВ (около 10 тыс. *т* в месяц) было заменено поваренной солью (для снаряжения артиллерийских снарядов использовалась смесь из 50% тротила, 46% поваренной соли и 4% специального эмульгатора).

В связи с острым недостатком взрывчатых веществ делались попытки расширить их номенклатуру путем использования новой сырьевой базы, однако попытки эти успеха не имели. Следует упомянуть лишь о нитрогуанидине, производство которого в 1944 г. составляло 2000 *т* в месяц. Однако нитрогуанидин широкого применения как взрывчатое вещество не получил, а применялся главным образом в пороховой промышленности.

Таким образом, несмотря на значительное расширение масштабов производства, германская промышленность не справилась с задачей

снабжения армии высококачественными взрывчатыми веществами в достаточных количествах.

В США за время второй мировой войны было изготовлено 331 млн. снарядов, 377 млн. мин, 5.9 млн. *т* авиабомб и десятки миллионов тонн прочих боеприпасов.

Основным бризантным взрывчатым веществом во время второй мировой войны явился тротил. Если в первую мировую войну наряду с тротилом применялись в значительных количествах и другие нитропроизводные ароматических углеводородов, то во вторую мировую войну тротил или взрывчатые смеси на его основе (аммониты, сплавы тротила с гексогеном и др.) использовались особенно широко. Так, удельный вес производства тротила в германской промышленности составлял более 50% производства всех ВВ, что наглядно видно из табл. 3. [1].

Таблица 3

ВВ	Производство за июнь 1943 г. *т*	Производство, планировавшееся на июнь 1944 г. *т*
Тротил	16 600	21 000
Гексоген	2 470	7 000
Пикриновая кислота	280	400
Тэн	820	1 400
Тетрил	16	30
Гексанитродифениламин	650	950
Динитробензол	1 380	5 000
Всего	22 216	35 780

Эти данные показывают, что широкое применение во время второй мировой войны приобрели наиболее мощные взрывчатые вещества — гексоген и тэн, которые в первой мировой войне не применялись. Особенно большое внимание было уделено развитию промышленности этих веществ в странах, не обеспеченных в достаточной мере собственными источниками сырья для производства ВВ на базе ароматических соединений. Например, в Италии гексоген и тэн начали изготовлять в массовом масштабе уже в 1932—1933 гг. Оба эти вещества использовались итальянцами для снаряжения боеприпасов не только в чистом или флегматизированном виде, но и в смесях с аммонийной селитрой. В Германии гексоген широко применяли для снаряжения бронебойных и кумулятивных снарядов. Тэн и гексоген производили также во Франции, Чехословакии, Англии, Канаде, США.

Вторая мировая война, подобно первой, вновь потребовала широкого перехода на суррогатное снаряжение артиллерийских боеприпасов, и это в свою очередь заставило придать бо́льшую силу детонирующим приспособлениям: капсюлям-детонаторам и детонаторам. В них стали применять наиболее мощные ВВ — тэн и гексоген.

2. Классификация бризантных взрывчатых веществ

В настоящее время известно большое количество бризантных взрывчатых веществ, однако практическое значение имеют лишь немногие из них.

Взрывчатые вещества могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Примерами твердых ВВ являются тротил, пикриновая кислота, пироксилин; жидких — нитроглицерин, нитрогликоль, раствор нитробензола в азотной кислоте; газообразных — смесь водорода с кислородом, метана с воздухом. Практическое применение в качестве ВВ в технике и в военном деле имеют только твердые и жидкие ВВ.

По применению ВВ можно разбить на четыре группы: 1) инициирующие ВВ; 2) бризантные ВВ; 3) метательные ВВ или пороха; 4) пиротехнические составы. В настоящей книге рассматриваются только бризантные ВВ.

По составу бризантные ВВ разделяют на две большие группы: химические соединения и взрывчатые смеси.

В первую группу входят следующие важнейшие классы ВВ:

а) нитросоединения — органические соединения, содержащие одну или несколько групп $C—NO_2$. Наибольшее значение имеют полинитропроизводные ароматических соединений. Значительная часть нитросоединений алифатических углеводородов также является ВВ, но лишь немногие из них имеют практическое значение;

б) нитроамины — органические соединения, содержащие группы $N—NO_2$;

в) эфиры азотной кислоты — органические соединения, содержащие группы $O—NO_2$. В качестве ВВ применяются азотнокислые эфиры спиртов и углеводов;

г) соли азотной кислоты. Наибольшее применение имеет нитрат аммония (NH_4NO_3), а также нитраты органических оснований (гуанидина, мочевины, метиламина и др.).

Вторую группу составляют взрывчатые смеси, содержащие и не содержащие ВВ.

К важнейшим классам взрывчатых смесей, содержащим взрывчатые компоненты, относятся:

а) аммониты или аммонийноселитренные ВВ, состоящие из смеси аммонийной селитры с нитросоединениями;

б) сплавы и смеси нитросоединений;

в) нитроглицериновые ВВ (динамиты);

г) хлоратные и перхлоратные ВВ — смеси солей хлорноватой или хлорной кислот с нитросоединениями и др.

В состав смесей, состоящих из невзрывчатых компонентов, входят горючие вещества и соединения, содержащие значительное количество кислорода или другого окислителя. Реакция взрыва в этом случае заключается в окислении элементов, входящих в горючие вещества, кислородом, содержащимся в окислителях. Взрывчатые смеси из невзрывчатых компонентов могут быть разбиты на следующие классы: а) дымные пороха — смеси селитры и угля; б) оксиликвиты — смеси жидкого кислорода с горючими веществами; в) смеси концентрированной азотной кислоты или другого жидкого окислителя с горючими веществами.

Из взрывчатых смесей наибольшее значение имеют аммонийноселитренные ВВ.

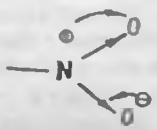
Артиллерия предъявляет очень жесткие требования к бризантным ВВ. Они должны обладать большой мощностью, быть безопасными в обращении, иметь достаточную чувствительность к начальному импульсу, быть стойкими при хранении. Кроме всего перечисленного, бризантное ВВ, принятое на вооружение, должно быть обеспечено сырьевой базой и метод производства его должен быть достаточно прост и безопасен.

Применяемые в настоящее время взрывчатые вещества далеко не в полной мере удовлетворяют перечисленным требованиям и поэтому изыскание новых мощных взрывчатых веществ, обладающих указанными выше свойствами, является важной задачей ученых и инженеров, работающих в этой области. Одновременно актуальна и проблема усовершенствования технологии производства ВВ с целью снижения опасности их изготовления и повышения производительности труда, и как следствие — снижение себестоимости продукта.

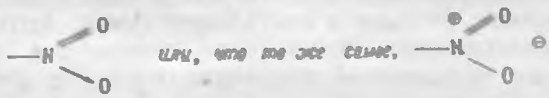
ЧАСТЬ I

I. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

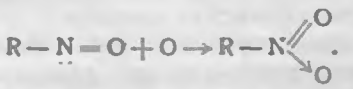
Нитросоединениями называют вещества, содержащие нитрогруппы (NO_2). В них азот соединен непосредственно с углеродным атомом молекулы. Оба атома кислорода в нитрогруппе равноценны и поэтому структурная формула выглядит следующим образом:



Однако в настоящее время нитрогруппе приписывают строение



Такое строение становится понятным, если предположить, что нитрогруппа образуется из нитрозогруппы по схеме.



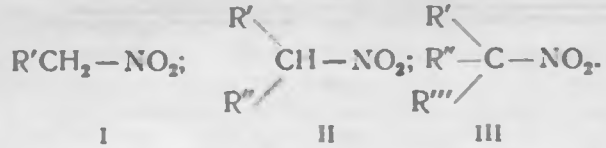
При этом между атомом азота и вторым атомом кислорода возникает электростатическое взаимодействие, так как атом азота затратил на создание валентной связи не один электрон из своей внешней оболочки, как это происходит при возникновении обычной ковалентной связи, а два и, таким образом, приобрел один положительный элементарный заряд; атом же кислорода не только не отдал ни одного электрона для образования связывающего его с азотом дублета, но получил при этом один электрон свободной пары азота, т. е. приобрел один элементарный отрицательный заряд. Таким образом, связь азота со вторым атомом кислорода является семиполярной связью.

Нитросоединения изомерны эфирам азотистой кислоты R—ONO, в которых содержится изомерный нитрогруппе одновалентный остаток —O—N=O.

Нитрогруппа обычно усиливает кислотные свойства органических соединений, придавая или усиливая полярность. Наличие нитрогруппы затрудняет проведение реакций нитрования, сульфирования, хлорирования, Фриделя-Крафтса и т. п. В нитросоединениях ароматического ряда нитрогруппа направляет заместители главным образом в метаположение.

По числу нитрогрупп нитросоединения подразделяются на моно-, динитросоединения и т. д. Мононитросоединения жирного ряда R—NO_2

в зависимости от типа радикала разделяются на первичные (I), вторичные (II) и третичные (III):



I II III

Нитросоединения ароматического ряда образуют различные изомеры, отличающиеся друг от друга взаимным расположением нитро- и других групп в бензольном ядре.

Глава первая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Полинитросоединения ароматического ряда, такие как тринитротолуол, тринитроксилол, тринитрофенол и др., являются взрывчатыми веществами и нашли широкое применение на практике. Связь C—NO_2 достаточно прочна, что и обусловливает высокую стойкость нитросоединений (например, тротил не разлагается при температуре до 150°). Основные взрывчатые вещества этого класса сравнительно мало чувствительны. Все полинитросоединения ароматического ряда—твердые вещества, что делает удобным применение их в различных видах боеприпасов и особенно снарядах.

Исходными материалами для ВВ этого класса являются ароматические углеводороды, фенолы и нитрующие смеси. Ароматические углеводороды в значительных количествах получаются непосредственно в коксохимической и нефтяной промышленности, а фенолы получают главным образом синтетически из бензола — также продукта коксохимической и нефтяной промышленности. Синтез нитросоединений не представляет больших затруднений. Несколько более сложен и требует особых мер предосторожности синтез нитросоединений фенолов, вследствие их некоторых специфических свойств.

Нитросоединения ароматического ряда получают нитрованием соответствующих соединений серно-азотной кислотной смесью. Технический нитропродукт редко бывает чистым веществом. Обычно при его получении образуется смесь нескольких изомеров.

Мононитросоединения широко применяются в анилино-красочной промышленности как исходные продукты для получения соответствующих аминов. В промышленности взрывчатых веществ их готовят также в больших количествах, так как они являются, кроме того, промежуточными продуктами для производства полинитросоединений — основных бризантных ВВ. Как самостоятельный продукт мононитросоединения ранее добавляли к взрывчатым тринитросоединениям. Например, мононитронафталин применялся в сплаве с пикриновой кислотой для ее флегматизации. Мононитросоединения не обладают взрывчатыми свойствами.

Динитросоединения обладают взрывчатыми свойствами. Некоторые из них используют во взрывчатых смесях; самостоятельно же, как взрывчатые вещества, они не применяются. Тринитросоединения, как отмечено выше, являются взрывчатыми веществами. Тетранитросоединения также являются взрывчатыми веществами, но менее стойкими и более чувствительными к механическим воздействиям, поэтому практического значения они, как правило, не имеют.

Взрывчатые вещества класса нитросоединений обладают рядом общих свойств. Характерной реакцией для них является реакция восстановления

$$Ar-NO_2+6H \rightarrow ArNH_2+2H_2O.$$

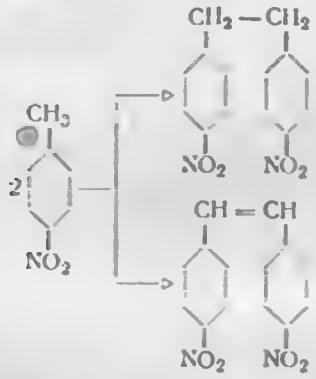
Восстановление нитросоединений протекает в несколько промежуточных стадий. В кислой среде восстановление идет энергично — в начале до нитрозосоединения, а затем до производного гидроксиламина, при дальнейшем восстановлении которого образуется амин:

$$Ar-NO_2 \rightarrow ArNO \rightarrow ArNH(OH) \rightarrow ArNH_2.$$

В щелочной среде восстановление идет менее энергично конечными продуктами его являются нитрозосоединение и производное гидроксиламина, конденсирующиеся в азоксисоединение:

$$ArNO + ArNH(OH) \rightarrow Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N-Ar + H_2O.$$

В некоторых случаях при восстановлении нитрогрупп, связанных с ароматическим ядром, реакция протекает особым образом. Так, если восстанавливающиеся нитросоединения содержат метильную группу в пара-положении к нитрогрупе, один или два атома водорода метильной группы отщепляются, при этом образуются производные дибензила и стильбена [2]:



n, n'-динитробензил

n, n'-динитростильбен

С разбавленной серной кислотой нитросоединения не взаимодействуют, с концентрированной же образуют солеобразные ионные соединения, например $\left[C_6H_5-\overset{+}{N}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{matrix}\right]HSO_4$. Аналогичным образом они реагируют с хлористым алюминием и подобными ему веществами. Мононитросоединения более легко реагируют с серной кислотой, чем ди- и тринитросоединения. Образование комплексов с H_2SO_4 затрудняет их нитрование, а с $AlCl_3$ — алкилирование и ацилирование по реакции Фриделя-Крафтса.

Полинитросоединения в связи с накоплением кислотных нитрогрупп способны реагировать с едкими щелочами, алкоголятами, аммиаком с образованием окрашенных продуктов хиноидного строения. На этом основано качественное открытие нитросоединений по реакции Яновского, установившего, что растворы нитросоединений в спирте или ацетоне со щелочами дают характерную яркую окраску (окраска нитросоединений в растворах щелочей приведена в приложении 1).

Эта реакция успешно может быть использована для отличия мононитропроизводных бензола от ди- и тринитропроизводных. Так, в присутствии ацетона и едкой щелочи мононитросоединения этого ряда раствор не окрашивают, динитросоединения окрашивают в красно-фиолетовый цвет, а тринитросоединения в кроваво-красный цвет. Цветной реакции может не быть при наличии большого числа заместителей, как например, в случае тринитромезитилена.

Изучение реакции Яновского дало возможность установить некоторые закономерности. 2, 4 динитросоединения окрашивают раствор едкой щелочи в ацетоне в голубой цвет, если в орто- или пара-положении находится метильная группа; если же в этом положении находится какая-либо другая группа, образуется красное окрашивание. Ди- и тринитросоединения с иным расположением нитрогрупп образуют растворы бесцветные или окрашенные в бледно-желтый цвет.

Наличие в ядре гидроксила или аминогруппы препятствует реакции. Ацилирование гидроксильной группы не дает эффекта, но введение алкоксильной группы вместо гидроксильной устраняет действие последней.

Согласно Ганчу и Кисселу [3] при взаимодействии ароматических нитропроизводных с алкоголятами и спиртовыми растворами щелочей происходит образование солей, имеющих следующее строение:

$$Ar - NO_2 + C_2H_5ONa \rightleftarrows Ar - N(=O)-ONa \quad (OC_2H_5).$$

Однако такое строение не объясняет окраску получаемых веществ.

Мейзенгеймер [4] предположил, что при действии спиртовых растворов щелочи бензоидная форма ядра переходит в хиноидную и полученное соединение представляет соль хинолонитроновой кислоты. Позже Ганч [5] указал, что глубокая окраска продуктов взаимодействия ароматических нитросоединений с алкоголятами обусловлена наличием группы $=N(=O)-OMe$.

И. В. Стефанович [6] выделил орто-, дву- и триметаллические производные для 2,4-динитротолуола, 2,4,6-тринитротолуола, 2,4,6-тринитро-м-ксилола 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина и нашел, что указанные вещества, кроме тетрила, в безводной толуолалкогольной среде присоединяют к молекуле нитросоединения молекулы алкоголятов щелочных металлов в количестве, равном числу нитрогрупп в веществе. К тетрилу удалось присоединить только три молекулы алкоголята.

При действии щелочей в присутствии окислителей на полинитросоединения, имеющие метильную группу, получаются темно-бурые вещества сложного неоднородного состава. Кописаров [7] считает их производными дибензила и стильбена, получающимися в результате интрамолекулярного окисления и конденсации.

По чувствительности к удару металлические производные ароматических нитросоединений близки к инициирующим веществам, однако чувствительность к трению у них значительно меньше. Температура вспышки для некоторых из них очень низкая, например, для аммонийного производного 2, 4, 6-тринитротолуола около 50°.

Корчинский [8] показал, что при действии газообразного аммиака на нитропроизводные ароматических углеводородов в зависимости от условий обработки получаются либо соли, либо продукты присоединения. При низкой температуре (порядка —10°) образуются соли, содержащие аммиака больше, чем это можно было бы ожидать по стехиометрии. Так, например, им получены следующие соли: 2,6—$C_6H_2(NO_2)\cdot OH \cdot 2NH_3$; 2, 4, 6—$C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot 2NH_3$; 2, 4—$C_6H_3(NO_2)_2COOH \cdot 2NH_3$; 1, 3, 5—$C_6H_3(NO_2)_3 \cdot 2NH_3$ и ряд других. Эти соли названы Корчинским «аномальными». Наряду с ними получаются продукты присоединения.

С повышением температуры «аномальные соли» диссоциируют на аммиак и нормальные «аммонийные соли», которые при действии разбавленных минеральных кислот выделяют исходные нитросоединения. Продукты присоединения аммиака к нитропроизводным ароматических углеводородов при повышении температуры также теряют часть аммиака, но ни при действии разбавленных минеральных кислот, ни при других условиях не регенерируют исходных нитропроизводных.

Наличие влаги и низкая температура значительно повышают скорость взаимодействия с аммиаком.

По убывающей чувствительности к аммиаку исследованные соединения могут быть расположены в такой ряд:

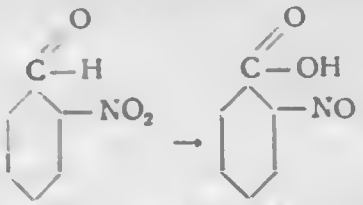
$$1, 3, 5 - C_6H_3(NO_2)_3 > 2, 4, 6 - C_6H_2(NO_2)_3CH_3 > 2, 4, 6 - m - C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2 > 2, 4, 6 - C_6(NO_2)_3(CH_3)_3.$$

Тринитробензол при 15° почти моментально реагирует с сухим газообразным аммиаком, в тринитромезитилен совершенно не изменяется даже при многочасовом воздействии влажного газообразного аммиака при минус 15°.

Накопление нитрогрупп в ядре облегчает реакции со щелочными реагентами, при этом новый заместитель направляется в орто- или параположение; так, 1, 3, 5-тринитробензол легко дает при окислении в щелочной среде пикриновую кислоту, 1, 3-динитробензол с NH_2OH превращается в 1,3-динитро-2,4-диаминобензол. Орто- и пара-динитросо-

единения легко обменивают одну из нитрогрупп на гидроксил, алкоксил или аминогруппу при действии соответственно щелочей, алкоголятов или аминов [9].

Многие ароматические нитросоединения, особенно содержащие нитрогруппу в орто-положении к боковой цепи, чувствительны к действию света, вызывающего перемещение кислородного атома нитрогруппы. Так, например, орто-нитробензойный альдегид под влиянием света переходит почти количественно в орто-нитрозобензойную кислоту:



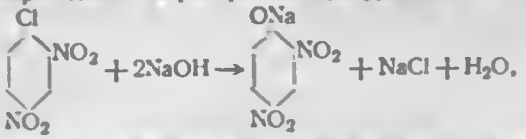
Полинитросоединения при действии света также претерпевают подобные превращения за счет нитрогрупп, стоящих в орто-положении к боковой цепи. При этом, как правило, образуются темноокрашенные продукты [10].

При действии солнечного света в течение нескольких месяцев на смесь ароматических нитросоединений с другими органическими соединениями нитросоединения проявляют свои окислительные свойства. Так, в смеси нитробензола с нафталином в этих условиях образуются следы β-нафтола, а смесь нитробензола с толуолом дает незначительное количество бензойной кислоты и пара-аминофенола. Из нитробензола и анилина получаются нитрозобензол, фенилгидроксиламин, пара-аминофенол, азоксибензол и орто-оксиазобензол. При продолжительном действии света на смесь орто-нитротолуола и анилина образуется пара-аминофенол 2-метилазоксибензол и 2 бензолазо-метакрезол. Светочувствительность нитросоединений изучалась достаточно подробно [11].

Нитрогруппа повышает кислотные свойства фенольного гидроксила и понижает основной характер аминогруппы, особенно в орто- и пара-положениях. Так, например, нитрофенолы — более сильные кислоты, чем фенолы. У полинитропроизводных ароматических аминов основность аминогруппы настолько падает, что эти соединения теряют способность к образованию солей с кислотами.

Нитрогруппа ароматических соединений способна активировать замещающие группы и водородные атомы бензольного ядра, находящиеся по отношению к ней в орто- и пара-положениях. Активирующее действие нитрогруппы выражается в ослаблении связи второй нитрогруппы или другого электроотрицательного заместителя с ядром, поэтому эти группы легко могут быть заменены другими.

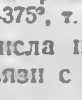
Например, в динитрохлорбензоле хлор легко замещается гидроксилом при действии 7%-ного раствора едкого натра при температуре 100°:



в то время, как для этой же реакции в хлорбензоле требуется наличие катализатора — меди и температуры 300—375°, т. е. процесс должен проводиться в автоклаве.

С увеличением числа нитрогрупп в ядре, как правило, возрастает их подвижность, в связи с чем увеличивается возможность их замещения.

В орто-нитрофенолах и орто-нитроанилинах имеет место образование водород-



ной связи по типу C_6H_4 , вследствие этого такие соединения отличаются от пара- и мета-изомеров более низкой температурой кипения и плавления, большей летучестью, интенсивной окраской, растворимостью в малополярных жидкостях и т. п. [12].

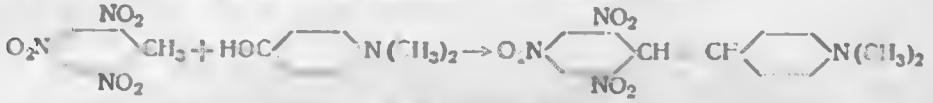
Ароматические нитросоединения обладают сильно выраженной способностью к образованию продуктов присоединения. Эта способность увеличивается при повышении числа нитрогрупп в ядре.

Метилированные нитропроизводные вступают в конденсацию с ароматическими нитрозосоединениями и с альдегидами. В первом случае, например, при конденсации 2, 4, 6-тринитротолуола с нитрозодиалкиланилином получается соединение, которое при гидролизе дает 2, 4, 6-тринитробензальдегид и диалкилфенилендиамин:

$$(NO_2)_3C_6H_2CH_3 + NO - C_6H_4 - NR_2 \rightarrow (NO_2)_3C_6H_2 - CH = N - C_6H_4 - NR_2,$$

$$\xrightarrow[H_2O]{HCl} (NO_2)_3C_6H_2 \cdot CHO + NH_2 - C_6H_4 - NR_2.$$

Во втором случае образуются производные стильбена по схеме:



Полинитросоединения образуют комплексы с ароматическими углеводородами, фенолами и их эфирами, с аминами и т. п. Комплексные соединения полинитросоединений, особенно пикраты, используются для идентификации ароматических соединений.

Химическое строение вещества и характер заместителей влияют на взрывчатые свойства. Количество внутренней энергии возрастает с увеличением числа кислородсодержащих групп (нитро-, окси- и др.) и уменьшается при вступлении групп, не содержащих кислорода (CH_3, NH_2 и др.). Чувствительность ароматических нитросоединений к удару возрастает с увеличением числа заместителей в ядре. При этом влияние CH_3 группы слабее влияния групп OH, Cl, Br. Повышение чувствительности к удару при введении заместителей свидетельствует об ослаблении устойчивости бензольного ядра, чем облегчается распад молекулы.

Все ароматические нитросоединения вредно действуют на нервную систему и главным образом на кровь, нарушая снабжение организма кислородом. Некоторые нитросоединения (например, динитрохлорбензол) оказывают также сильное действие на кожу, вызывая кожные заболевания (дерматиты). Степень вредного действия различных нитросоединений неодинакова. В общем случае токсичность понижается с увеличением числа нитрогрупп, а при одном и том же числе нитрогрупп при наличии в ядре метильной группы или сульфогруппы отравляющее действие уменьшается. Например, динитробензол более токсичен, чем динитротолуол или динитроксилол.

Характерными признаками отравления ароматическими нитросоединениями являются головокружение, головная боль. Отравление происходит через кожу и дыхательные пути вследствие летучести нитросоединений. Средствами первой помощи при отравлении являются хинин и кислород [13].

Глава вторая

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Подавляющее большинство принятых на вооружение бризантных взрывчатых веществ относится к классу нитросоединений.

Реакция нитрования была открыта в 1834 г. Митчерлихом, получившим нитробензол действием азотной кислоты на бензол. Практическое же значение реакция нитрования приобрела в производстве искусственных красителей после открытия знаменитым русским химиком Н. Н. Зининым реакции восстановления нитробензола в анилин (1842 г.). По-

следний, как известно, является основным продуктом при производстве искусственных красителей.

С 1842 г. нитрование использовалось для приготовления пикриновой кислоты из фенола, применявшейся до 1885 г. в качестве красителя для шелка и шерсти, а с 1885 г. — в качестве бризантного взрывчатого вещества. В промышленности взрывчатых веществ реакцию нитрования впервые применили в 1846 г. при получении пироксилина.

Таким образом, с возникновением промышленности искусственных красителей и промышленности бризантных взрывчатых веществ реакция нитрования приобрела чрезвычайно важное практическое значение.

А. СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ НИТРОГРУПП

Выбор нитрующих агентов, применяемых для нитрования, зависит от свойств нитруемого соединения и желаемой степени нитрования. Наиболее часто употребляемым нитрующим агентом является азотная кислота и серно-азотная кислотная смесь. Однако в некоторых случаях приходится применять другие нитрующие средства, такие как смеси азотной кислоты с уксусной кислотой или уксусным ангидридом, соли азотной кислоты, или же использовать косвенные методы введения нитрогрупп (обзор непрямых методов нитрования см. в работе Ходсона [14]).

§ 1. Нитрование азотной кислотой

Реакция нитрования в общем виде может быть выражена следующим образом:

$$ArH + HONO_2 \rightarrow ArNO_2 + H_2O,$$

где ArH — ароматический углеводород, обменивающий свой атом водорода на группу NO. Приведенное уравнение дает представление лишь о результатах, а не о течении реакции. Последняя протекает через несколько стадий и в реакцию с ароматическим соединением вступает не сама азотная кислота, а продукты ее превращения.

Многие соединения чрезвычайно легко нитруются под действием азотной кислоты (фенантрен, антрацен, нафталин, фенол и др.). Однако выделяющаяся при нитровании вода снижает концентрацию азотной кислоты и ослабляет нитрующий эффект, так как константа скорости нитрования зависит от концентрации кислоты. Поэтому при применении в качестве нитрующего средства одной азотной кислоты использовать ее полностью не представляется возможным, при снижении концентрации кислоты до определенной величины реакция практически прекращается. Вместе с тем, разбавленная азотная кислота при повышении температуры (температуру повышают с целью ускорения нитрования) чаще всего оказывает на органическое соединение в большей степени окислительное, чем нитрующее действие.

Понижением температуры можно значительно снизить окислительные процессы, так как при этом нитрующая способность азотной кислоты снижается в меньшей степени, чем ее окислительное действие. Это явление особенно заметно при действии азотной кислоты на легко окисляющиеся соединения, которые можно пронитровать только при низкой температуре и при избытке кислоты.

Указанные обстоятельства сильно ограничивают применение чистой азотной кислоты в заводской практике.

§ 2. Нитрование в присутствии водоотнимающих средств

Чтобы избежать вредного влияния разбавления азотной кислоты и более полно ее использовать, применяют водоотнимающие вещества. Наиболее употребительна в технике серно-азотная кислотная смесь, где серная кислота является водоотнимающим средством и одновременно переводит азотную кислоту в активную нитрующую форму. Это позволяет резко снизить дозировочный расход азотной кислоты, доведя его почти до теоретически необходимого для образования нитросоединения. Серная кислота имеет и то преимущество, что она понижает окисляющее действие азотной кислоты. Высокая температура кипения серной кислоты позволяет, в случае необходимости, проводить нитрование при высокой температуре. Немаловажное техническое преимущество нитрующей смеси перед азотной кислотой состоит в том, что она может храниться в железной аппаратуре, так как не вызывает коррозии металла, что очень важно в заводской практике.

Кроме серной кислоты, в качестве водоотнимающих средств применяют уксусный ангидрид, пятиокись фосфора—полифосфорную кислоту и трехфтористый бор [15]. Как указывает Кратер [16], стоимость нитропродуктов зависит главным образом от способа удаления воды из сферы реакции и способа регенерации водоотнимающего средства. Наиболее дешевый продукт получился бы при использовании для нитрования одной азотной кислоты с последующей ее нейтрализацией или с использованием ее на поглотительных башнях в производстве азотной кислоты. Однако вследствие трудностей, связанных с применением этого метода, чаще всего нитруют смесью азотной и серной кислот с последующей регенерацией последней из отработанной кислоты.

Другие водоотнимающие средства, как, например, уксусный ангидрид, очень дороги из-за высокой стоимости их регенерации и, кроме того, вызывают нежелательные побочные реакции, что затрудняет очистку конечного продукта. Уксусный ангидрид в качестве водоотнимающего средства при нитровании применяется довольно широко в фармацевтической промышленности, в промышленности душистых веществ а также в промышленности ВВ при получении гексогена [17].

В последние годы промышленное значение при получении нитросоединений приобретает трехфтористый бор, являющийся активным ускорителем и обезвоживающим средством при процессах сульфирования и нитрования [15].

При прибавлении достаточного количества трехфтористого бора можно проводить реакции нитрования и сульфирования стехиометрическими количествами серной и азотной кислот. При этом реакция идет следующим образом:

$$RH + HNO_3 + BF_3 \rightarrow R-NO_2 + BF_3 \cdot H_2O;$$

$$RH + H_2SO_4 + BF_3 \rightarrow R-SO_3H + BF_3 \cdot H_2O.$$

Если по окончании реакции прибавить достаточное количество воды, чтобы превратить $BF_3 \cdot H_2O$ в $BF_3 \cdot 2H_2O$, то этот последний можно отогнать в вакууме в виде тяжелой бесцветной жидкости. Фтористый бор из дигидрата освобождают прибавлением фтористого кальция и последующим нагреванием продукта взаимодействия:

$$2BF_3 \cdot 2H_2O + CaF_2 \rightarrow Ca(BF_4)_2 + 4H_2O;$$

$$Ca(BF_4)_2 \rightarrow 2BF_3 + CaF_2.$$

§ 3. Нитрование солями азотной кислоты

В некоторых случаях азотная кислота заменяется ее солями, которые в смеси с серной кислотой образуют азотную кислоту:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4.$$

Преимущества этого способа заключаются в том, что он позволяет применять абсолютно безводное нитрующее средство и, что очень важно, не содержащее азотистой кислоты. Подобные нитрующие смеси, по

[illegible]ытам проф. А. В. Степанова и академика А. В. Топчиева, почти не вызывают окислительных процессов [18, 19, 20]. Недостатком их является невозможность (в настоящее время) использовать отход нитрования — бисульфат натрия. С этой точки зрения более рационально применять аммонийную селитру, так как бисульфат аммония может быть использован как удобрение.

Более поздняя работа [21] опровергает вывод о снижении интенсивности окислительных процессов при нитровании солями азотной кислоты. При нитровании толуола смесью азотнокислого калия с концентрированной серной кислотой был получен продукт окисления нитротолуола — мета-нитробензальдегид, выход которого увеличивался при повышении температуры нитрования.

В. Г. Георгиевский [22] нашел, что скорость нитрования ароматических [illegible] смесью серной кислоты с различными азотнокислыми солями зависит от природы нитрующего вещества, от природы азотнокислой соли и от количества [illegible] кислоты. Например, при применении азотнокислого аммония бензол нитруется с [illegible], в то время как дифенил практически не вступает в реакцию. Было изучено действие азотнокислых солей стронция, бария и меди. При этом оказалось, что при нитровании бензола до динитробензола наибольшая скорость достигается при использовании азотнокислой меди. Предложено нитрование кремнеорганических соединений [illegible] нитратом меди [23].

Азотнокислые соли нитруют также в присутствии хлористого алюминия и фтористого бора. Скорость реакций при нитровании солями во всех случаях ниже, чем при нитровании азотной кислотой [18].

Одним из способов введения нитрогруппы с помощью солей азотной кислоты является конденсация аммонийной селитры с формальдегидом, приводящая к образованию циклотриметилентринитрамина. Реакция проводится в среде уксусного ангидрида и в присутствии катализатора фтористого бора [24].

Предложено проводить нитрование стабильными солями нитрония: тетрифторборатом, гексафторсиликатом и гексафторантимонатом нитрония [25], а также хлористым нитрилом [26].

§ 4. Нитрование в присутствии уксусной кислоты

В качестве нитрующей смеси применяют смесь из азотной и уксусной кислот или уксусного ангидрида.

Применение уксусной кислоты как среды целесообразно при нитровании боковой цепи [27]. Как известно, такого рода реакции идут лишь с разбавленной азотной кислотой и при нагревании, вследствие чего азотная кислота не только нитрует боковую цепь, но в большой степени не окисляет. Разбавлением азотной кислоты уксусной кислотой можно в значительной степени увеличить выход нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи, не прибегая к повышению температуры.

Считают, что при нитровании солями азотной кислоты в среде уксусной кислоты можно получить лишь один из возможных [illegible], в то время как в среде серной кислоты получаются смеси изомеров. Это утверждение отчасти [illegible], что соли азотной кислоты нитруют в среде уксусной кислоты лишь те производные бензола, которые имеют в ядре заместитель, ориентирующие нитрогруппу в [illegible] пара-положение. При ориентации нитрогруппы в мета-положение нитрование не идет [17].

В некоторых случаях более целесообразно вместо уксусной кислоты использовать уксусный ангидрид, выполняющий также роль водоотнимающего средства. Помимо этого, уксусный ангидрид вступает во взаимодействие с азотной кислотой, превращая ее в ацетилнитрат [28] по схеме

$$2HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows N_2O_5 + 2CH_3COOH;$$

$$N_2O_5 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows 2CH_3COONO_2.$$

Уксусная кислота, как показал А. И. Титов [29], также вступает во взаимодействие с азотной кислотой, давая малоустойчивое соединение [1]: $HNO_3 \cdot CH_3COOH$.

Полагают, что механизм нитрования в этом методе своеобразен, а именно: вначале идет ацетилирование, а затем нитрование [33].

Предложено также нитрование смесью азотной кислоты с ангидридом трифторуксусной кислоты [34].

§ 5. Нитрование в присутствии инертного растворителя

Инертный растворитель (не вступающий во взаимодействие с реагирующими компонентами) наиболее целесообразно применять в том случае, если реагирующие вещества взаимно не растворяются. Разумеется, нужно выбрать такой растворитель, чтобы в нем растворялись исходные вещества и, по возможности, не растворялся продукт реакции. Применение инертного растворителя в данном случае позволит провести реакцию в гомогенных условиях, где она пройдет легче (с большей скоростью) благодаря наибольшей концентрации реагирующих веществ в сфере реакции. В гетерогенных условиях реагирующие вещества находятся либо в разных слоях, либо лишь частично распределяются между ними.

При выборе инертного растворителя следует иметь в виду, что некоторые растворители, явно не реагирующие с растворенным веществом, все же способны образовывать с ним малостойкие продукты присоединения (сольваты), что может оказать влияние и на течение самой реакции. Удачный выбор того или иного инертного растворителя часто имеет большое значение для достижения наиболее благоприятных результатов.

Изменяя количество растворителя, можно регулировать скорость реакции, так как с увеличением разбавления уменьшается концентрация реагирующих компонентов в единице объема. Этим нередко пользуются при нитровании веществ, взаимодействующих с нитрующим агентом с большой скоростью, что затрудняет управление реакцией, а при осуществлении ее приводит к температурным скачкам [35].

В лабораторной практике находят применение многие растворители. В производственных же условиях в качестве растворителей применяются дихлорэтан и уксусная кислота.

§ 6. Нитрование органическими нитратами

Органические нитраты: этилнитрат, бензоилнитрат и др. обладают слабым нитрующим действием, но не вызывают окисления. Поэтому их можно применять для нитрования легко окисляющихся веществ, в частности аминов [36]. Так, этилнитрат спокойно нитрует анилин до мононитроанилина. В присутствии хлористого алюминия процесс идет более энергично. Бензоилнитрат в растворе четыреххлористого углерода или хлороформа нитрует бензол, толуол и мезитилен до мононитропроизводных [37]. Во всех случаях преобладает выход ортоизомера. Следовательно, при помощи бензоилнитрата удается получить орто-нитропроизводные даже в тех случаях, когда по другим способам преимущественно получаются пара-изомеры [38]. При взаимодействии бензоилнитрата с полиалкилзамещенными производными бензола в некоторых условиях нитрогруппа вступает не в ядро, а в боковую цепь [39].

Ацетилнитрат является более энергичным нитрующим средством [40, 41]. Преимущество его перед бензоилнитратом состоит в том, что его легче получить и, кроме того, вместо трудноудаляемой бензойной кислоты образуется уксусная кислота. Ацетилнитрат легко превращает бензол, толуол, бензилхлорид, бензойную кислоту, фенол, анизол, нафталин в их мононитропроизводные, почти с теоретическим выходом [31, 40].

---

[1] Необходимо иметь в виду, что уксусная кислота и уксусный ангидрид при нагревании сами подвергаются воздействию очень концентрированной (95% и) азотной кислоты. Уксусный ангидрид может даже служить хорошим исходным веществом для получения тетранитрометана [30, 31], а последний может являться нитрующим средством [32].

§ 7. Получение нитросоединений путем замещения сульфо-, амино- или диазогруппы нитрогруппами

Сульфо-, амино- или диазогруппы могут быть сравнительно легко замещены на нитрогруппу. Этот способ введения нитрогруппы имеет большое значение. Например, в случае необходимости дополнительно к первой ввести вторую нитрогруппу в орто- или пара-положение прибегают к получению вначале амино- или диазо-производного и затем производят замещение этих групп нитрогруппой по Зандмейеру [42] путем смешения нейтрального раствора диазоний нитрата (если была аминогруппа, то вначале производят диазотирование) с эквивалентным количеством нитрита натрия; последующее смешение со взмученной порошкообразной закисью меди приводит к образованию нитропроизводного. При этой реакции вначале образуется диазонийнитрит:

$$ArN{=}N{-}ONO_2 + NaNO_2 \rightarrow ArN{=}N{-}O{-}NO + NaNO_3,$$

который превращается в нитросоединение:

$$ArN{=}N{\cdot}ONO \rightarrow ArNO_2 + N_2.$$

Замещение сульфогруппы на нитрогруппу производят обработкой сульфопроизводных азотной кислотой. Эта реакция имеет большое значение при получении полинитропроизводных фенолов. В определенных условиях нитрование по этому способу протекает без значительных окислительных процессов. Так, например, некоторые фенолсульфокислоты, которые в большинстве случаев легко получаются из фенолов и концентрированной серной кислоты, могут быть превращены действием азотной кислоты в нитрофенолы. При нитровании фенола по этому способу легче всего замещается сульфогруппа, находящаяся в пара-положении к гидроксилу [43]. Этим способом пользуются при получении пикриновой кислоты [44] и ряда других продуктов [45].

Для замещения сульфогруппы нитрогруппой можно применять окислы азота [46].

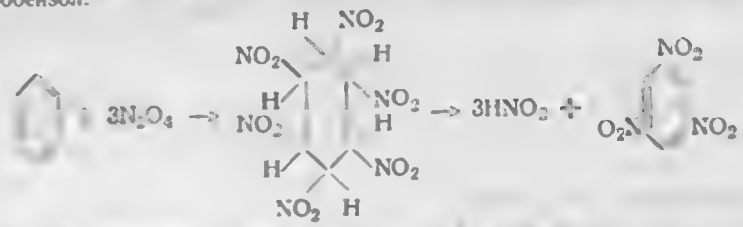
На нитрогруппу может быть замещен и ряд других групп, как, например, карбоксильная [47].

§ 8. Нитрование окислами азота [48]

С момента введения в практику синтетического способа производства азотной кислоты из окиси азота, получаемой в процессе контактного окисления аммиака с последующим окислением окиси в двуокись азота, химиков привлекала возможность использовать для нитрования не готовую азотную кислоту, а промежуточный продукт ее синтеза — двуокись азота. Многочисленные работы, проведенные в этом направлении, показали сравнительно малую целесообразность нитрования окислами азота ароматических соединений. Некоторое значение эта реакция еще может иметь для нитрования алифатических углеводородов. Исследованиями установлено, что из ароматических соединений легко реагируют с двуокисью азота фенолы и амины, давая с нею преимущественно мононитропроизводные. Бензол с двуокисью азота на холоду не реагирует, при нагревании же реакция идет частично в направлении получения тринитробензола и нитробензола и частично в сторону окисления, сопровождаясь образованием тринитрофенола, угольной и щавелевой кислот.

Эта реакция была открыта Вилландом, и он ей приписывает следующую схему [49]: По месту двойных связей идет присоединение сразу шести частиц NO_2, далее полу-

чений гексанитроциклогексан распадается на три молекулы азотистой кислоты и тринитробензол:



Затем уже тринитробензол окисляется до пикриновой кислоты.

А. И. Титов в своих опытах по нитрованию толуола окислами азота обнаружил различие в направлении реакции в зависимости от действия на толуол мономерной или димерной формы двуокиси азота. Оказалось, что при сильном разведении двуокиси азота толуолом (повышение степени диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$) резко понижается выход нитротолуола и при одновременном возрастании количества продуктов нитрования в боковой цепи. Насыщение смеси хлором [50] или кислородом сильно ускоряет реакцию [51].

Радикалоподобный характер мономерной формы двуокиси азота дал возможность А. И. Титову предположить возникновение свободных радикалов и у нитруемого соединения:

$$RH + NO_2 \rightarrow R\cdot + HNO_2,$$

и далее взаимодействие радикала с двуокисью азота должно привести к образованию нитросоединений:

$$R\cdot + NO_2 \rightarrow R-NO_2 \quad \text{или} \quad R\cdot + N_2O_4 \rightarrow RNO_2 + NO_3\cdot,$$

где $NO_2\cdot$ — активная молекула.

Нитрование двуокисью азота ароматических соединений в присутствии хлористого алюминия и хлорного железа [48, 52, 53] проходит через стадию образования у того или иного комплекса. Вода разлагает полученное соединение и органический остаток $C_6H_5\cdot N_2O_4$, отщепляя HNO_2, переходит в нитробензол.

А. И. Титов [54] установил, что эта реакция идет ступенчато.

В качестве активатора ароматического ядра при нитровании окислами азота можно применить серную кислоту [55] или фтористый бор [56]. При введении в смесь серной кислоты и углеводорода окислов азота происходит полное поглощение последних. При нитровании используется только 50% окислов азота, другая половина реагирует с H_2SO_4, образуя нитрозилсерную кислоту:

$$C_6H_6 + 2NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5NO_2 + NOOSO_2H + H_2O.$$

Целесообразность применения этой реакции зависит от успешного решения вопроса регенерирования 50% двуокиси азота, которые связаны в нитрозилсерную кислоту.

Баттге [57] предлагает для этого проводить окисление нитрозилсерной кислоты по уравнению

$$2NSO_5H + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2HNO_3 + 2H_2SO_4$$

По А. И. Титову эту же цель можно достигнуть путем добавки к реакционной смеси после первой фазы реакции солей надсерной кислоты [54]:

$$ArH + HNSO_5 + K_2S_2O_8 \rightarrow ArNO_2 + H_2SO_4 + SO_3 + K_2SO_4$$

Н. Н. Ворожцов считает, что процесс нитрования двуокисью азота в присутствии серной кислоты происходит за счет азотной кислоты, образующейся вследствие реакции между двуокисью азота и серной кислотой:

$$2NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NOOSO_3H.$$

А. И. Титов присоединяется к этой схеме, но дает несколько иной тип уравнения реакции:

$$ArH + N_2O_4 + mH_2SO_4 \cdot nH_2O \rightarrow ArNO_2 + HNSO_5 \quad (n-1)H_2SO_4 \cdot (m-1)H_2O,$$

подчеркивая тем самым глубокую связь реакции нитрования с процессом изменения силового поля (координационного) серной кислоты элементами азотистой кислоты и воды.

В настоящее время с помощью спектров комбинационного рассеяния установлено, что в растворах азотистого ангидрида, двуокиси азота и азотного ангидрида в серной кислоте имеются следующие ионы:

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO^{\oplus} + 3HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus};$$

$$N_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows NO^{\oplus} + NO_2^{\oplus} + 3HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus};$$

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO_2^{\oplus} + 3HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus},$$

из которых ионы $NO_2^{\oplus}$ являются активными нитрующими агентами.

Замечено, что при применении в качестве нитрующего агента окислов азота без добавок изменяется ориентация вступающей нитрогруппы по сравнению с ориентацией в случае применения на нитрование азотной кислоты [59, 60].

§ 9. Нитрование в присутствии катализаторов

Первые работы по изысканию катализаторов реакции нитрования относятся к началу нашего столетия. В 1901 г. М. И. Коноваловым [61] было найдено, что добавка к реакционным растворам небольшого количества нитрита калия способствует прохождению реакции. Позже А. И. Титов (см. ниже «Механизм нитрования азотной кислотой») показал, что это явление связано с тем, что слабая азотная кислота (М. И. Коновалов работал именно с такой кислотой) нитрует лишь в присутствии окислов азота, которые в данном случае добавляются в виде KNO_2.

Было замечено каталитическое влияние на скорость реакции нитрования фтористого бора [15]. Детальное исследование показало, что последний одновременно является и водоотнимающим средством, а это также облегчает протекание реакции нитрования [18, 19]. Найдено, что при нитровании двуокисью азота бензола и толуола в парообразном состоянии на различных катализаторах лучшим является силикагель [62]. Однако действие этого катализатора весьма слабо. Реакция идет лишь до образования мононитросоединения.

Большое влияние на процесс нитрования оказывает азотнокислая ртуть. Впервые это было установлено Гольдерманом для антрохинона [63], а позже проверено при нитровании ряда веществ: бензола [64], толуола [65], нафталина [66], бензойной кислоты [67] и др. [68].

Вольфштейн и Бетерс [64] заметили, что при взаимодействии азотной кислоты умеренной концентрации с бензолом в присутствии ртутной соли выделяется значительное количество окислов азота. Исследуя это явление, они установили, что основными продуктами реакции являются нитросоединения: динитро- и тринитрофенол и в небольших количествах образуется нитробензол. Ими было выяснено, что реакция зависит от концентрации азотной кислоты: концентрированная азотная кислота (а также серно-азотная кислотная смесь) в присутствии ртутной соли дает только нитробензол, при применении разбавленной азотной кислоты снижается количество образующегося нитробензола, но одновременно увеличивается количество образующихся нитрофенолов.

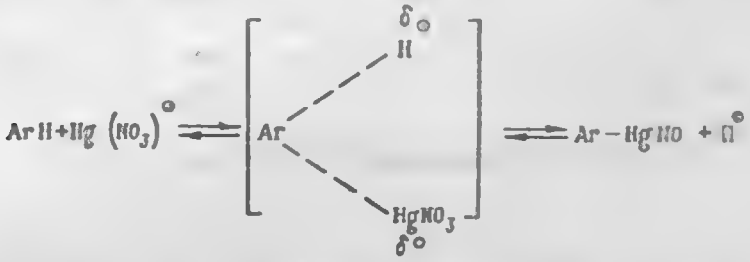
Добавка ртутного катализатора не дает окислительного эффекта в случае нитрования ароматических соединений, содержащих нитрогруппы [69]. Нитрование азотной кислотой в присутствии ртути, приводящее к образованию нитрооксисоединений, называют окислительным нитрованием. Окислительное нитрование бензола до динитрофенола разработано и может быть внедрено в промышленность [70, 71, 72, 73].

Значение ртути при окислительном нитровании выяснено работами А. И. Титова и Н. Г. Лаптева [70, 71], Вестгаймера [74], Кормака [73]. Они показали, что находящаяся в реакционной массе азотнокислая ртуть

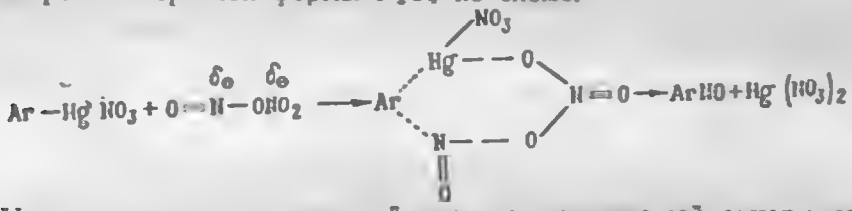
реагирует с нитруемым соединением, образуя смешанное ртутноорганическое соединение — арилмеркурнитрат:

$$ArH + Hg(NO_3)_2 \rightleftarrows ArHgNO_3 + HNO_3.$$

С увеличением концентрации азотной кислоты глубина меркурирования уменьшается. В отсутствии окислов азота реакция дальше не идет. Ртутноорганическое соединение взаимодействует с азотной кислотой, регенерируя исходный углеводород (до установления равновесия). Механизм меркурирования, по А. И. Титову [70, 71], может быть выражен схемой:



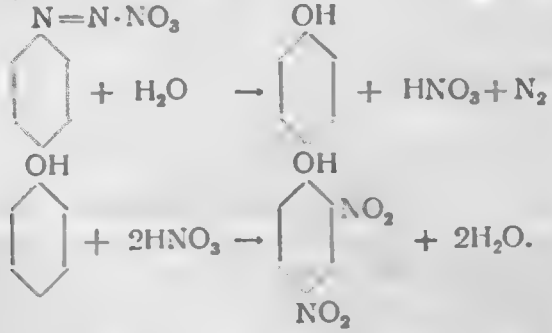
В азотной кислоте, содержащей окислы азота, ртутноорганическое соединение быстро реагирует далее с образованием нитрозосоединений. Наиболее вероятным, по А. И. Титову и П. Г. Лаптеву, является действие нитрозил нитратной формы N_2O_4 по схеме.



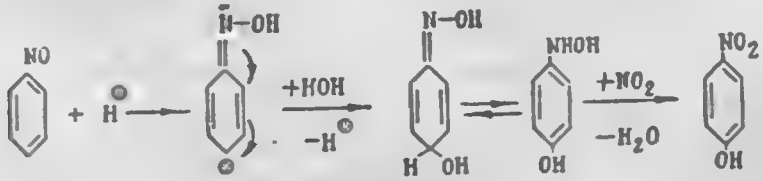
Нитрозосоединения в азотной кислоте, содержащей окислы азота, могут перейти в оксинитросоединения двумя различными путями. Из них превращается через диазосоединения:

$$ArNO + 2NO \rightarrow ArN{=}N \cdot NO_3,$$

которые разлагаются с образованием оксисоединений, легко нитрующихся до нитрофенолов разбавленной азотной кислотой:



90% нитрозосоединений переходит в нитрозофенолы, которые затем окисляются в нитрофенолы:



Наиболее медленной реакцией, определяющей скорость всего процесса, является образование бензолмеркурнитрата. Скорость каталитического нитрования бензола сильно возрастает с повышением концентрации кислоты (например, при увеличении содержания HNO_3 с 47,5 до 60% скорость возрастает в семь раз). Это обусловлено повышением растворимости бензола и увеличением активности иона ртути, вследствие понижения степени его гидратации [74].

В одной из работ [75] А. И. Титов на примере оксинитрования толуола показал, что соотношение скоростей реакции превращения нитрозосоединения по обоим направлениям зависит от природы нитрозосоединения и состава реакционной среды. Превращению нитрозосоединения в пара-оксигидроксиламин благоприятствуют увеличение концентрации кислоты и повышение температуры. Увеличение концентрации NO, наоборот, ускоряет превращение нитрозосоединения в диазосоединение.

§ 10. Нитрование азотной кислотой с отгонкой воды

Существенным недостатком наиболее распространенного метода нитрования является необходимость применения серной кислоты. Регенерация серной кислоты из отработанной, содержащей, кроме воды, соединения азота и органические вещества, требует специальной аппаратуры и затраты тепла.

В последнее время появился ряд предложений [76], предусматривающих проведение нитрования азотной кислоты без применения серной кислоты. Удаление образующейся при реакции воды производится путем выпаривания ее в виде азеотропной смеси с избытком нитруемого соединения или специально добавленным растворителем (инертным в отношении азотной кислоты).

Многие углеводороды образуют с водой азеотропную смесь. Так, бензол дает с водой смесь, кипящую при 69°, а толуол — смесь, кипящую при 84,1°. В то же время температуры кипения отдельных компонентов много выше. Температура кипения бензола 80,4°, толуола 110,8°. Поддерживая температуру в реакторе, равной температуре кипения азеотропа, можно удалить воду, образующуюся в процессе реакции нитрования. Преимуществом данного метода является то, что при нем не получается отработанной кислоты и, следовательно, нет необходимости в регенерации.

При этом способе парами воды увлекается значительное количество азотной кислоты. Для устранения этого, а также для возврата углеводорода применяют ректификационную колонну. Так как разность в температурах кипения большая, то для дистилляции при атмосферном давлении колонна должна иметь небольшое число тарелок.

Для разделения постоянно кипящей смеси рядом с холодильником, где смесь конденсируется, ставится промежуточный отстойник. В отстойнике углеводород и вода расслаиваются, и углеводород может быть снова применен для нитрования. Таким образом, если скорость нитрования регулируется скоростью отвода образовавшейся воды, то с помощью подбора колонны может поддерживаться нужная концентрация азотной кислоты. Нитрование при этом проводится минимально необходимым количеством азотной кислоты. С большей скоростью нитрование идет при применении парообразной азотной кислоты, пары которой, диффундируя в углеводород, обеспечивают лучшую однородность массы и наибольшую поверхность соприкосновения реагентов.

По мнению некоторых ученых, азотная кислота в паровой фазе находится в форме обладающей более сильным нитрующим действием (77). Разложение азотной кислоты при высокой температуре детально не изучено, известно лишь, что при этом обра-

зуются: NO_2, NO, O_2 и H_2O. Однако по-видимому, азотная кислота так же диссоциирует по схеме

$$HNO_3 \rightarrow HO \cdot + \cdot NO_2.$$

Образующийся при этом гидроксильный радикал превращает углеводород в алкил или арилрадикал:

$$RH + HO \cdot \rightarrow R \cdot + HOH.$$

Радикал NO_2 также взаимодействует с углеводородом

$$RH + \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot + HNO_2;$$

$$R \cdot + \cdot NO_2 \rightarrow RNO_2,$$

и реакция представляет собой соединение двух различных радикалов, в которых образуется электронная пара [77].

Преимуществом такого рода нитрования, кроме устранения расхода серной кислоты и необходимости ее регенерации, является отсутствие охлаждения и высокая производительность. Процесс легко осуществляется непрерывным методом. Недостатком является необходимость использования высококачественной нержавеющей стали.

Реакционная вода в виде азеотропной смеси может быть отогнана в случае нитрования бензола и в присутствии серной кислоты с той лишь разницей, что отгонку нужно вести под вакуумом. К концу нитрования получается нитробензол и серная кислота (концентрации, равной исходной), пригодная для повторного применения.

Следует иметь в виду, что при достаточном разбавлении и высокой (выше 100°) температуре водная азотная кислота реагирует не с ароматическим ядром, а действует на боковую цепь (согласно реакции М. И. Коновалова). Поэтому при нитровании высококипящих веществ (нафталина, нитробензола и т. п.), чтобы не проводить нитрование при высокой температуре, воду можно отогнать в виде азеотропной смеси со специально добавляемым разбавителем, например низкокипящими углеводородами нефти.

Известен и еще ряд способов введения нитрогрупп не имеющих, однако, практического значения для получения взрывчатых веществ класса нитропроизводных.

Из всех перечисленных способов введения нитрогруппы практическое значение при синтезе ВВ имеют только четыре: нитрование серно-азотной кислотной смесью, нитрование чистой азотной кислотой или в среде уксусной кислоты в присутствии уксусного ангидрида и замена сульфогруппы на нитрогруппу. Перспективными являются также способы нитрования с отгонкой воды и нитрование в присутствии азотнокислой ртути.

Б. МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ

Суммарные химические уравнения не отображают действительного хода химических реакций, а характеризуют лишь начальное и конечное состояние системы. Изучение действительного хода реально наблюдаемых химических процессов и их механизма имеет не только познавательный интерес, но и практическое значение, так как позволяет найти пути увеличения скорости и выхода нужных продуктов.

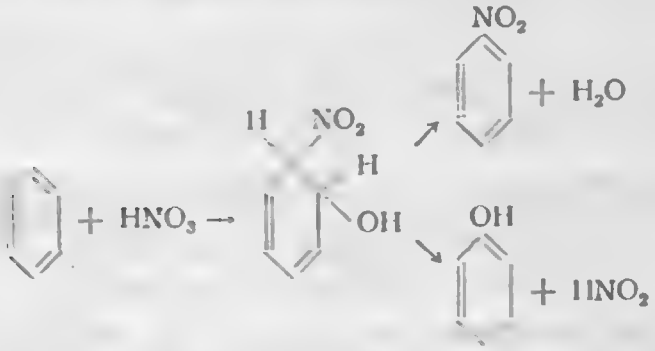
Теоретическое исследование процесса нитрования может в известной степени помочь разрешению ряда технологических вопросов и дать возможность управлять этими процессами, исходя из соображений рентабельности и безопасности производства.

В течение длительного времени механизм нитрования ароматических соединений, так же как и других реакций замещения, изучался вне связи со строением реагирующих компонентов и учетом реакций и равновесий, предшествующих нитрованию. Лишь в последние 10—12 лет

изучение указанных реакций позволило представить стройный механизм нитрования, достаточно хорошо объясняющий фактический материал, полученный при исследовании этого процесса

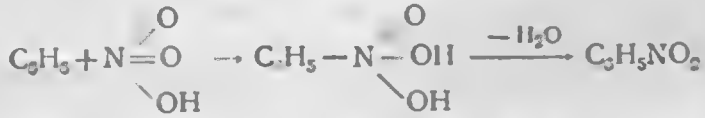
§ 1. Механизм нитрования азотной кислотой

В 1887 г Армстронг высказал предположение, что реакция нитрования идет через промежуточную стадию — присоединение азотной кислоты к двойной связи ароматического соединения:



Более детальная разработка этой теории была выполнена Голлеманом и затем Виландом [78], пытавшимся отнести продукты присоединения азотной кислоты к непредельным углеводородам, нафталину и антрацену С С Наметкин [79] и Б В Тронов [80] возражали против механизма нитрования Армстронга — Виланда, справедливо считая, что предполагаемый промежуточный продукт — нитроалкоголь склонен к различным реакциям окисления и в меньшей степени — к распаду на ароматическое нитросоединение и воду Поэтому гладкое превращение ненасыщенного нитроспирта в нитробензол практически невероятно Более поздние исследования показали ошибочность экспериментальных данных, на которых основывался механизм нитрования Армстронга Виланда [81, 82, 83 и др.].

С С Наметкин [79] предположил, что нитрование идет через образование промежуточного продукта путем присоединения углеводорода к азотной кислоте по схеме:



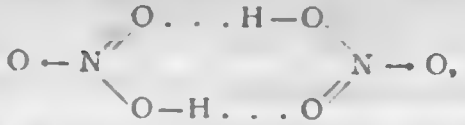
Промежуточный продукт при этом сохраняет ароматический характер

Б В Тронов [80] в дополнение к этому механизму высказал предположение об участии в реакции двух молекул азотной кислоты, возможно связанных в комплекс А. В Топчиев рядом работ по нитрованию ароматических соединений азотной кислотой и ее солями в присутствии комплексообразователей [84] подтвердил правильность экспериментальных результатов Б. В. Тронова.

Авторы указанных работ строили механизм нитрования, считая, что в этом процессе участвуют молекулы азотной кислоты, и не учитывали возможность превращения ее под влиянием среды, в которой протекает реакция.

Изучение физико химических свойств азотной кислоты показало, что она в зависимости от концентрации может находиться в различных формах либо в виде нейтральных молекул $HONO_2$ (безводная азотная кис

лота), возможно, частично превращенных за счет водородных связей в димер [85, 86]:



либо в виде ионов, образуемых по схеме [87, 88, 89, 90, 91 92]:

$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + NO_3^{\ominus} + H_2O;$$

$$\updownarrow$$

$$N_2O_5$$

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^{\oplus} + NO_3^{\ominus};$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + NO_3^{\ominus}.$$

Реакции образования N_2O_5 и $NO_2^{\oplus}$ в HNO_3 энергетически сопряжены с процессом сольватации воды и каждого из ионов одной-двумя молекулами азотной кислоты, например, по схеме [83, 93]:

$$3HONO_2 \rightleftarrows N_2O_5 + H_2O \rightarrow HONO_2.$$

Безводная азотная кислота содержит около 8 (молярных) продуктов диссоциации [89] При добавлении воды азотная кислота образует неионизированные комплексы состава: $(H_2O) \cdot (HNO_3)_2$ и $(H_2O) \cdot (HNO_3)$, возникающие за счет водородных связей $(H_2O) \cdot (NO_3)^{\ominus}$. Равновесие реакции диссоциации азотной кислоты в маловодных растворах:

$$HNO_3 \rightleftarrows H^{\oplus} + NO_3^{\ominus}$$

сдвинуто в сторону недиссоциированной кислоты, содержание которой в разбавленной 48%-ной HNO_3 оценивается в 5—10%. Более разбавленные растворы диссоциированы практически полностью [86]. С повышением температуры степень диссоциации уменьшается [90].

Ингольд [87, 94] и Миллен [95] выдвинули предположение, что в водном растворе азотной кислоты нитрующим агентом являются ионы $H_2NO_3^{\oplus}$. Аналогичная точка зрения высказывалась ранее Усановичем [96], основывавшимся еще на работах Ганча [97], считавшего возможным взаимодействие двух молекул азотной кислоты, при котором якобы одна молекула HNO_3 играет свою обычную роль кислоты, а другая выполняет функцию основания.

Работы А. И. Титова [83, 98], а также последующие работы Ингольда [99, 100, 101] показали, что самоионизация азотной кислоты приводит к образованию не катионов $H_2NO_3^{\oplus}$ и $H_2NO_3^{\oplus\oplus}$, а к образованию катиона $NO_2^{\oplus}$ по схеме Титова

$$4HNO_3 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + NO_3^{\ominus} \ldots HNO_3 + H_2O^{\oplus} NO_3^{\ominus}.$$

По Ингольду, ионизация идет через образование иона нитрацидия [99]:

$$HNO_3 + HNO_3 \underset{\text{медленно}}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons}} H_2NO_3^{\oplus} + NO_3^{\ominus}$$

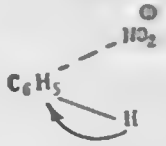
$$H_2NO_3^{\oplus} \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_2O.$$

Установлено [93], что твердый азотный ангидрид имеет ионную структуру $[NO_2]^{\oplus} \cdot [NO_3]^{\ominus}$, а в безводной азотной кислоте при минус 40°

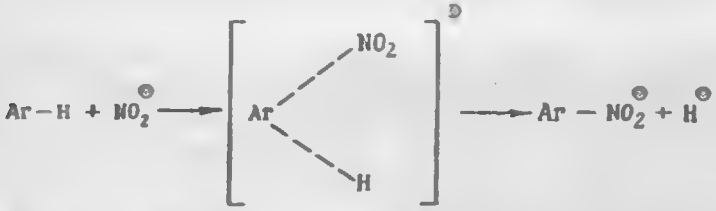
диссоциирует 3,4% вещества, образуя 1,2% иона нитрония $(NO_2)^{\oplus}$ 1,7% иона нитрата $(NO_3)^{\ominus}$ и 0,5% воды. При добавлении воды концентрация $NO_2^{\oplus}$ быстро падает, практически приближаясь к нулю при 5—8% H_2O [93, 95].

Исследование нитрацидий перхлората $[H_2NO_3]^{\oplus}[ClO_4]^{\ominus}$, выделенного Ганчем, показало, что эта соль является смесью нитроний перхлората $[NO_2]^{\oplus}\cdot[ClO_4]^{\ominus}$ и гидроксоний перхлората $[H_3O]^{\oplus}\cdot[ClO_4]^{\ominus}$ [101]. Тем самым подтвердилось, что положительно заряженные ионы азотной кислоты имеют строение не $H_2NO_3^{\oplus}$ и $H_2NO_3^{\oplus\oplus}$, а $NO_2^{\oplus}$.

А. И Титов [83, 98, 102, 103, 104, 105, 106] на большой группе ароматических соединений (фенол, его гомологи, нафталин, бензол, толуол и др.) показал, что образование нитропроизводных в концентрированной азотной кислоте происходит путем взаимодействия молекул ароматического соединения с нитроний-катионом $O=N=O$, дающим переходные комплексы типа



благодаря наличию координационно-ненасыщенного атома азота. Такой тип процесса, представляющий замещение водорода на нитрогруппу по схеме



им назван нормальным нитрованием [98

Так как образование $NO_2^{\oplus}$ идет по обратимой реакции по крайней мере пятого порядка, то концентрация его в растворе HNO_3 низкая, вследствие чего скорость нитрования сильно зависит от концентрации азотной кислоты. Поэтому, хотя выигрыш энергии при образовании переходного комплекса дает необходимые величины:

$$\Delta\varepsilon = \beta_2\left(\pi_{C_6H_5NO_2} - \pi_{NO_2^{\oplus}}\right)$$

вследствие очень низкого значения потенциала электрона в $NO_2^{\oplus}$, все же соединения типа нитробензола могут заметно нитроваться только крепкой азотной кислотой. Кислота средней концентрации нитрует с малой скоростью даже активные ароматические соединения.

Нитрование разбавленной азотной кислотой (уд. вес 1,4 и меньше), не содержащей катиона $NO_2^{\oplus}$, идет только в присутствии окислов азота путем взаимодействия ароматических соединений с различными формами двуокиси азота [107] Такой тип нитрования А. И. Титов называет каталитическим [98, 105]. Молекулы азотной кислоты в этом случае служат источником двуокиси азота по схеме

$$2HNO_3 + NO \rightarrow 3NO_2 + H_2O.$$

Побочные окислительные процессы приводят к увеличению концентрации окислов азота в процессе нитрования.

Механизм реакции А. И. Титов рассматривает с учетом влияния среды и других факторов на равновесие различных форм двуокиси азота.

$$\underset{A}{O_2N\cdot NO_2} \rightleftarrows \underset{B}{2NO_2} \rightleftarrows \underset{C}{O=N-O-NO_2} \xrightarrow{HNO_3} \underset{D}{ON^{\oplus} + NO^{\oplus}\ HNO_3}$$

В полярной среде окислы имеют форму D, а в неполярной — A и B. При достаточной крепости кислоты (полярная среда), а также невысоких температурах и концентрациях окислов азота ароматическое соединение взаимодействует с нитрозил-катионом:

$$ArH + N=O^{\oplus} \rightarrow Ar\begin{matrix} \diagup NO^{\oplus} \\ \diagdown H \end{matrix} \rightarrow Ar^{\oplus}\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown H \end{matrix} \rightarrow Ar-N=O+H^{\oplus}.$$

Разбавление водой понижает скорость каталитического нитрования вследствие подавления диссоциирующего действия азотной кислоты на N_2O_4. Аналогичное (но более сильное) действие вызывает добавка нитратов [108]. Титов полагает, что активность нитрозил-катиона должна повышаться при увеличении кислотности среды и уменьшаться в растворителях, обладающих основным характером, вследствие образования комплексов типа $O=N^{\oplus}\cdots OR_2$, в которых электрофильность азота будет понижена.

Превращение нитрозосоединений в нитросоединения происходит также только в присутствии окислов азота [71, 83, 98] по схеме.

$$Ar-\ddot{N}=O + \cdot ONO \rightarrow Ar-\dot{N}\underset{\searrow O}{-}\overset{\frown}{O}\cdot\cdot\overset{\frown}{N}=O \rightarrow Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{N}\underset{\searrow O}{} + N=O$$

В неполярной среде взаимодействие с N_2O_4 и NO_2 приводит к образованию не только нитрозосоединений, превращающихся на второй стадии в нитросоединения, но также и непосредственно нитросоединений

$$Ar-H+N_2O_4 \longrightarrow \overset{\ominus\delta}{Ar}\begin{matrix} \nearrow NO-ONO_2 \\ \diagdown H \end{matrix} \longrightarrow Ar-N=O+\overset{\ominus}{NO_3}+\overset{\oplus}{H}$$

$$Ar-H+N_2O_4 \longrightarrow \overset{\ominus\delta'}{Ar}\begin{matrix} \nearrow \overset{\ominus}{NO}-O-NO_2 \\ \diagdown H \end{matrix} \longrightarrow Ar-NO_2+\overset{\ominus}{NO_2}+\overset{\oplus}{H}$$

При низкой полярности среды реакция должна протекать через циклическую модификацию переходного комплекса [83]:

$$Ar-H+N_2O_4 \rightarrow Ar\begin{matrix} \nearrow NO-O \\ \searrow H\cdots O \end{matrix} \rightarrow NO_2\begin{matrix} \nearrow Ar-N=O+HNO_3 \\ \searrow Ar-NO_2+HNO_2. \end{matrix}$$

Непосредственному окислению нитрозогруппы в нитрогруппу в момент ее возникновения способствует высокая электроподонорность $ArH(\delta > \delta)$, что видно на примере каталитического нитрования азотной кислотой фенола и нафталина, в продуктах нитрования которых почти отсутствуют нитрозосоединения.

Нитрозосоединения способны в условиях нитрования и к другим превращениям [71—83], важнейшими из которых являются образование оксинитрозосоединений и диазосоединений.

Повышение скорости нитрования фенола, анилина и их производных при добавлении к азотной кислоте окислов азота Ингольдом и др. [99, 107, 109], также объясняется участием окислов азота в реакции нитрования в виде иона нитрозония (NO^+). Они считают, что реакция идет в две стадии: вначале образуется нитрозосоединение, которое затем быстро окисляется азотной кислотой в нитросоединение. При этом HNO_3 переходит в HNO_2, необходимую для первой, медленно протекающей стадии реакции:

$$ArH + HNO_2 \xrightarrow{\text{медленная}} ArNO + H_2O;$$

$$ArNO + HNO_3 \xrightarrow{\text{быстрая}} ArNO_2 + HNO_2.$$

Схема А. И. Титова подтверждается также и работой Блаквелла [102], изучавшего кинетику нитрования пара-хлоранизола азотной кислотой в среде уксусной кислоты. Процесс, по индикому, катализировался окислами азота, на основании чего полагает, что нитрующим агентом в этих условиях является ион нитрозония (NO^+) и молекула димера двуокиси азота (N_2O_4). Найдено, что первый действует в десять раз скорее, чем второй.

Область концентраций азотной кислоты, в которой происходит переход от каталитической реакции к нормальному нитрованию, определяется природой ароматического соединения, концентрацией окислов азота и температурой. Очень активные ароматические соединения, типа нафталина, нитруются по каталитическому механизму с большой скоростью и до высокой концентрации кислоты (до 80% HNO_3). Ароматические соединения средней активности (например, бензол) нитруются через окислы азота с очень малой скоростью и только очень слабой азотной кислотой (10—20% HNO_3) [105].

Нитроил-катион и соизмеримые с ним по потенциалу электрона NO_2 и $NO—ONO_2$ обладают значительно меньшей электрофильностью, чем нитроний-катион $O=N^+=O$. Поэтому к быстрому нитрованию через промежуточное взаимодействие с этими окислами способны лишь высокоэлектронодонорные соединения [83] с относительными потенциалами электрона 0,1 и выше (нафталин, антрацен, амины, фенолы). Вступление в ядро таких заместителей, как нитрогруппа, должно сильно понижать потенциал электрона и соответственно снижать скорость нитрования по каталитическому механизму.

При увеличении концентрации азотной кислоты и реагент снижается ускоряющее действие окислов азота и возрастает содержание в продукте реакции нитропроизводных, образующихся уже за счет катиона NO_2^+, т. е. без участия двуокиси азота [104, 105].

Скорость нитрования нитроний-катионом вследствие его высокой активности значительно меньше зависит от поляризуемости ароматических соединений.

Разбавленная азотная кислота, не содержащая окислов азота, не способна нитровать даже такие легко нитруемые соединения, как нафталин.

Теоретические предпосылки проверялись А. И. Титовым экспериментально на ряде продуктов. При обработке нафталина азотной кислотой уд. веса 1,4 в присутствии окислов азота через несколько минут образовывалось до 90% мононитронафталина. В случае применения в тех же условиях опыта азотной кислоты без окислов азота нафталин оставался без изменения [82].

В работах Бантона [110, 111] по обмену тяжелого кислорода воды с HNO_3 и по нитрованию толуола, нитрофенола и других ароматических соединений водной (70—85%) азотной кислотой при нулевой температуре показано, что в водной азотной кислоте концентрации ниже 70% обмен тяжелого кислорода воды с HNO_3 идет лишь в присутствии двуокиси азота. Выше этой концентрации обмен осуществляется и в отсутствии окислов азота. Скорость реакции с повышением концентрации азотной кис-

лоты быстро увеличивается. Сравнение скорости нитрования со скоростью кислородного обмена показало, что скорость нитрования приближается к скорости обмена [111].

На основании указанного авторы считают, что в разбавленной азотной кислоте нитрование идет через окислы азота, а в концентрированной азотной кислоте нитрующим агентом является ион нитрония.

В последнее время процессы нитрования азотной кислотой ароматических соединений являются не только предметом теоретических исследований, но и получают широкое практическое значение. Нитрование азотной кислотой в производственном масштабе проводится либо при избытке азотной кислоты, либо сопровождается удалением образующейся воды путем отгонки ее в виде азеотропной смеси с нитруемым веществом или специально добавленным растворителем [112]. Предложено также вести нитрование в паровой фазе [113].

Высокая растворяющая способность азотной кислоты по отношению к большинству органических соединений позволяет проводить нитрование в гомогенных условиях. Увеличению скорости реакции должны способствовать большой модуль нитрационной ванны, хорошая растворимость исходного продукта в кислоте; при нитровании разбавленной азотной кислотой в последней должны быть окислы азота.

§ 2. Кинетика нитрования азотной кислотой

Нитрование одной азотной кислотой проводят с применением значительного избытка ее против теоретически потребного. Это вызывается необходимостью исключить влияние разбавления кислоты водой, выделяющейся при реакции.

Исследование кинетики нитрования бензола, толуола, этилбензола в подобных условиях (5 молей азотной кислоты на 0,1 моля нитруемого соединения) показало, что скорость нитрования остается неизменной пока все нитруемое соединение не прореагирует. Следовательно, реакция имеет нулевой порядок. Величина константы скорости нитрования бензола, толуола и этилбензола одинакова и не зависит от концентрации нитруемого соединения [114].

При нитровании в уксусной кислоте или в нитрометане порядок реакции определяется природой нитруемого соединения. Нитрование достаточно реакционноспособных к электрофильным замещениям ароматических соединений протекает практически с одинаковой скоростью и по нулевому порядку, а малореакционноспособных к таким замещениям — по первому порядку [99].

Нитрование ароматических соединений азотной кислотой, особенно в органических растворителях, ускоряется добавками серной кислоты и замедляется добавками диссоциирующих нитратов металлов и воды. Добавки последней не только снижают скорость, но в некоторых случаях и изменяют порядок реакции (от нулевого к первому).

На основании указанных фактов Ингольд [99] предполагает, что скорость нитрования зависит от предварительного процесса, на который влияет растворитель. Этим процессом, он считает образование нитроний-катиона путем разрыва связи в катионе Ганча:

$$O_2N + OH_2^{\oplus} \rightarrow O_2N^{\oplus} + OH_2.$$

Предположение об образовании $NO_2^{\oplus}$ из $H_2NO_3^{\oplus}$ основывается на факте увеличения скорости нитрования при добавлении более сильных кислот (H_2SO_4), способствующих превращению HNO_3 в $H_2NO_3^{\oplus}$. Таким образом, протон, присоединяющийся к молекуле азотной кислоты, поставляется либо самой азотной кислотой:

$$HNO_3 + HNO_3 \overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} H_2NO_3^{\oplus} + NO_3^{\ominus}; \qquad (а)$$

$$H_2NO_3^{\oplus} \xrightarrow{\text{медленно}} NO_2^{\oplus} + H_2O, \qquad (б)$$

либо наиболее сильной кислотой (H_2SO_4):

$$HNO_3 + H_2SO_4 \overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} H_2NO_3^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}; \qquad (а)$$

$$H_2NO_3^{\oplus} \xrightarrow{\text{медленно}} NO_2^{\oplus} + H_2O. \qquad (б)$$

Вторым процессом при нитровании по Ингольду является процесс взаимодействия нитроний-катиона $NO_2^{\oplus}$ с нитруемым ароматическим соединением:

$$NO_2^{\oplus} + ArH \xrightarrow{\text{медленно}} Ar\begin{matrix} H^{\oplus} \\ NO_2 \end{matrix};$$

$$Ar\begin{matrix} H^{\oplus} \\ NO_2 \end{matrix} + NO_3^{\ominus} \xrightarrow{\text{быстро}} ArNO_2 + HNO_3.$$

Если последнее малореакционноспособно, то общую скорость реакции задает скорость именно этого процесса и порядок становится первым по нитруемому соединению. При этом константа скорости первого порядка зависит от природы нитруемого соединения. Если же нитруемое соединение является высокореакционноспособным, то оно взаимодействует с нитроний катионом быстрее, чем происходит распад $H_2NO_3^{+}$. Поэтому константа скорости реакции в этом случае не зависит от природы нитруемого соединения, а порядок реакции является нулевым.

Нитрование фенола азотной кислотой в водном растворе — сложная автокаталитическая реакция [115]. Скорость ее возрастает с повышением концентрации кислоты и уменьшается с ростом концентрации фенола. Азотистая кислота является сильным положительным катализатором этой реакции. В отсутствии азотистой кислоты фенол практически не нитруется азотной кислотой. При определенной концентрации азотной кислоты скорость реакции прямо пропорциональна концентрации нитруемого соединения и азотистой кислоты. С увеличением концентрации азотной кислоты скорость нитрования резко возрастает.

Сравнительное изучение кинетики нитрования фенола в водной среде и в среде уксусной кислоты показало, что скорость реакции при равной концентрации кислоты значительно выше в среде уксусной кислоты, чем в водной среде. Скорость нитрования ароматических соединений азотной кислотой в среде уксусного ангидрида определяется природой ароматического соединения [116] и повышается в следующем порядке (скорость нитрования бензола принята за единицу): бензол (1), мета-ксилол (7), мезитилен (25), псевдокумол (28). Для галоидных соединений этот порядок следующий:

$$C_6H_5Cl\ (0{,}15) < C_6H_5Br\ (0{,}25) < C_6H_5CH_2Cl\ (0{,}4) <$$

$$< m\text{-}CH_2C_6H_4Cl_2\ (0{,}\ldots) < n\text{-}CH_2C_6H_4Cl\ (1{,}15) < o\text{-}CH_2C_6H_4Cl\ (2).$$

Коген и Вибо [31] полагают, что нитрование смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом проходит через стадию образования смешанного ангидрида—ацетилнитрата (CH_3COONO_2). Доказано, что и в этих условиях скорость нитрования каталитически повышается азотистой кислотой, причем действие последней ослабевает по достижении некоторой предельной концентрации ее в смеси.

§ 3. Механизм нитрования серно-азотной кислотной смесью

При нитровании ароматических соединений азотной кислотой образуется нитросоединение и вода:

$$ArH + HNO_3 \rightarrow ArNO_2 + H_2O.$$

Несмотря на необратимость этого процесса, выделяющаяся вода вследствие ее влияния на состояние азотной кислоты снижает нитрующий эффект и не позволяет полностью использовать кислоту на образование нитросоединения. Поэтому в производственных условиях еще с прошлого века, процесс нитрования стали осуществлять в среде серной кислоты, добавляя ее с целью связывания воды. Однако уже в 1899 г. В. В. Марковников [117] заметил, что серная кислота является не только водоотнимающим средством, но и повышает нитрующий эффект азотной кислоты (нитрующая способность безводной серно-азотной кислотной смеси выше, чем безводной азотной кислоты). Для объяснения этого явления он предположил, что при взаимодействии серной и азотной кислот образуется нитросерная кислота по схеме

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HOSO_2ONO_2 + H_2O.$$

Нитросерная кислота, по мнению В. В. Марковникова, при нитровании обладает большей склонностью к реакциям замещения, чем азотная кислота

$$HOSO_2ONO_2 + ArN \rightarrow ArNO_2 + H_2SO_4.$$

Одним из доводов в пользу такого толкования механизма реакции он считал выделение большого количества тепла при приготовлении кислотных смесей из отдельных компонентов. Высокий нитрующий эффект серно-азотной кислотной смеси, по сравнению с азотной кислотой, виден из факта легкой нитруемости этой смесью нитробензола до динитробензола, в то время как концентрированная азотная кислота даже при кипячении нитрует этот продукт с трудом.

В настоящее время известны соединения азотной кислоты, по строению своему аналогичные нитросерной кислоте, ацетилнитрат CH_3COONO_2, образующийся по схеме

$$2HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightarrow 2CH_3COONO_2 + H_2O$$

(бладает повышенным нитрующим эффектом по сравнению с азотной кислотой) [31, 118, 119, 120], и полученное в 1939 г В. В. Филипчуком, а позже и другими [121] соединение азотной кислоты и серного ангидрида $HNO_3 \cdot 2SO_3$.

Спасокукоцкий [122] считает это соединение электролитом следующего строения $[NO_2][HS_2O_7]$. Правильность предположения Спасокукоцкого была подтверждена при изучении спектра комбинационного рассеяния указанного соединения и [93] и определении точек плавления смеси азотной кислоты и серного ангидрида [123].

Позже [124] был получен еще ряд соединений азотной кислоты в форме $NO_2^{\oplus}$:

$$[NO_2]_2^{\oplus}\cdot[S_2O_7]^{\ominus};\quad [NO_2]_2^{\oplus}\cdot[S_3O_{10}]^{\ominus};$$

$$[NO_2]^{\oplus}\cdot[SO_3F]^{\ominus};\quad [NO_2]^{\oplus}\cdot[BF_4]^{\ominus};$$

$$[NO_2]^{\oplus}\cdot[PF_6]^{\ominus};\quad [NO_2]^{\oplus}\cdot[RuF_4]^{\ominus},$$

$$[NO_2]^{\oplus}[AsF_6]^{\ominus};\quad [NO_2]^{\oplus}\cdot(SbF_6]^{\ominus}.$$

А. В. Сапожников исследовал физико-химические [125] и нитрующие [126] свойства серно-азотных кислотных смесей и обнаружил, что серная кислота увеличивает скорость нитрования лишь до определенной концентрации воды в кислотной смеси. Ниже этой концентрации нитрующая способность серно-азотной кислотной смеси уменьшается. Это интересное явление, показывающее более сложную роль серной кислоты в реакции нитрования, чем просто водоотнимающего средства, А. В. Сапожников объяснил влиянием серной кислоты на состояние азотной кислоты в кислотной смеси.

Теория нитрования А. В. Сапожникова была принята всеми учеными мира и до настоящего времени она не утратила своего значения, хотя получила иную научную интерпретацию.

Исследование А. В. Сапожниковым физико-химических свойств тройных смесей HNO_3—H_2SO_4—H_2O показало, что при добавлении в серную кислоту азотной кислоты электропроводность резко возрастает. Значительное влияние оказывает серная кислота на упругость паров азотной кислоты. По мере прибавления к разбавленной азотной кислоте моногидрата серной кислоты упругость пара растет и достигает максимума при соотношении $HNO_3 : n(H_2SO_4 \cdot H_2O)$, падает. Однако упругость пара падает не пропорционально падению концентрации безводной азотной кислоты в смеси, а несколько быстрее, т. е. так, как это имело бы место при исчезновении части HNO_3. Эти наблюдения позволили А. В. Сапожникову предположить, что в серно-азотных кислотных смесях имеет место обратный процесс:

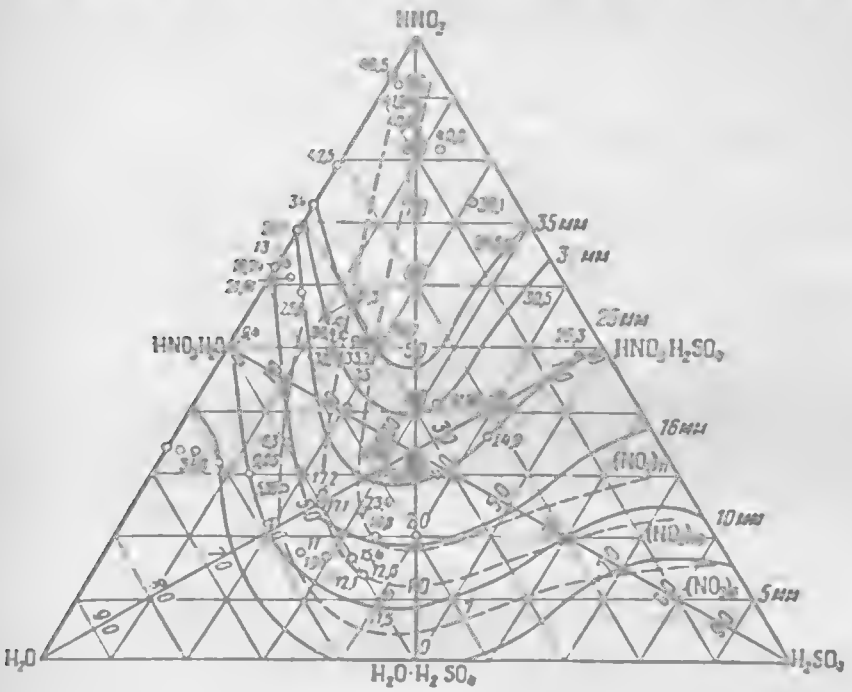
$$HNO_3 \cdot nH_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3(n-x)H_2O + H_2SO_4 \cdot xH_2O.$$

Следовательно по А. В. Сапожникову азотная и серная кислоты в тройной смеси HNO_3—H_2O—H_2SO_4 находятся в виде гидратов, при этом гидраты серной кислоты образуются за счет дегидратации гидратов азотной кислоты.

В случае эквимолекулярных соотношений моногидрата серной кислоты и воды в смеси имеет место полная дегидратация азотной кислоты и последняя весьма полезное в смеси воды, находится в состоянии свободного моногидрата. Это совпадает с максимумом упругости пара HNO_3. В дальнейшем при добавлении моногидрата серной кислоты упругость пара азотной кислоты падает. Этот факт А. В. Сапожников

[illegible]ем, что когда количество воды в смеси становится недостаточным для [illegible] гидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$, то негидратированная серная кислота отщепляет [illegible] от азотной кислоты, переводя ее в ангидрид N_2O_5, чем уменьшает концентрацию [illegible], а следовательно и упругость ее паров. Таким образом, по мнению А. В. Са[illegible], величина упругости пара азотной кислоты над серно-азотной кислотной [illegible] характеризует состояние азотной кислоты в этой смеси.

Полагая существование зависимости между степенью дегидратации HNO_3 в тро[illegible] смесях H_2SO_4—HNO_3—H_2O (характеризуемой парциальным давлением паров азот[illegible] кислоты) и нитрующей способностью этой смеси, А. В. Сапожников сопоставил [illegible] их материал по нитрующей способности и величине упругости паров азот[illegible] кислоты соответствующих тройных смесей. При этом он обнаружил совпадение [illegible] нитрующей активности этих смесей по отношению к целлюлозе с величи[illegible] упругости паров азотной кислоты. Кроме того, опираясь на опыты Б[illegible], показав[illegible], что 73%-ная азотная кислота, соответствующая составу $HNO_3 \cdot H_2O$, не нитрует



Фиг. 1. Диаграмма А. В. Сапожникова.

[illegible]ллюлозу, А. В. Сапожников предложил теорию нитрации ими смесей, согласно ко[illegible]рой нитрующей способностью обладает только негидратированная азотная кислота. Следствие этого степень нитрования целлюлозы находится в прямой зависимости от [illegible]держания HNO_3 в смеси. При составе смеси $H_2SO_4 \cdot H_2O$ вся азотная кислота присутствует в ней в виде моногидрата и кислотная смесь обладает максимальной нитрующей способностью. При увеличении количества воды в кислотной смеси в ней начинает образовываться гидрат азотной кислоты $HNO_3 \cdot H_2O$, что уменьшает количество реакционноспособной азотной кислоты.

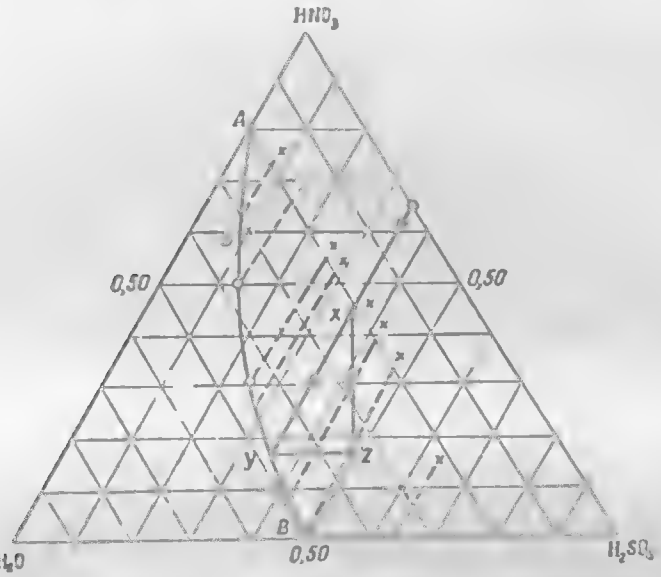
Нитрующая способность серно-азотной кислотной смеси уменьшается так же в том случае, когда количество воды недостаточно для образования всей серной кислоты в гидрат $H_2SO_4 \cdot H_2O$, при этом негидратированная серная кислота отщепляет воду от азотной кислоты, переводя ее в N_2O_5.

Сапожников ошибочно полагал, что азотный ангидрид дает меньшую упругость пара, чем азотная кислота, и не нитрует.

Данные опытов по упругости паров и нитрующей активности смесей А. В. Сапожникова наглядно графически на треугольной диаграмме Гиббса (фиг. 1). Вершины треугольника соответствуют 100% содержаниям смеси H_2SO_4, HNO_3 и H_2O. На сторонах треугольника располагаются составы соответствующих двойных смесей. Кривые точки внутри треугольника выражают состав тройных смесей. Составы смесей выражены в молекулярных процентах. Сплошные кривые на диаграмме соответствуют [illegible], имеющим одинаковое давление паров азотной кислоты. Пунктирные кривые соответствуют смесям, обладающим одинаковой нитрующей способностью по отношению к целлюлозе.

Графическое сопоставление показывает наличие известного соответствия между направлением кривых, разграничивающих области клеточек имеющих одинаковую степень нитрования, и направлением кривых, равного парциального давления паров азотной кислоты в тройных смесях.

А. Г. Горст [127] показал, что теория нитрования А. В. Сапожникова применима и для случая нитрования ароматических углеводородов при условии, если кислотные смеси характеризовать не начальным, а конечным их составом. Эта необходимость вызывается тем, что в процессе нитрования ароматических углеводородов состав кислотной смеси сильно меняется. Изменение состава обусловливается малым модулем (модуль—отношение веса кислотной смеси к весу нитруемого вещества). При нитровании целлюлозы модуль велик и поэтому состав кислотной смеси за весь период нитрования остается практически неизменным. Изменение концентрации нитросмеси в процессе нитрования можно показать графически на треугольной диаграмме (фиг. 2), где составы выражены в молекулярных процентах.



Фиг. 2. Изменение концентрации нитросмеси при нитровании мононитробензола.

В процессе нитрования молярный процент серной кислоты в нитросмеси остается неизменным. Поэтому смесь первоначального состава x будет реагировать с нитруемым соединением до тех пор, пока ее состав, изменяясь по прямой xy, не достигнет предельного состава y, при котором реакция практически прекратится. Та же самая точка прекращения реакции y достигается при взятой другой нитросмеси, начальный состав которой лежит между x и y. Выход нитропродукта при применении кислоты состава x, выраженный в молях на моль нитросмеси, изобразится прямой xz, так как этой прямой измеряется израсходованная азотная кислота.

Кривая AB есть кривая кислотных смесей предельного состава. Кислотной смесью предельного состава называются смеси, при которых реакция нитрования практически не идет. Эта кривая аналогична кривым, полученным А. В. Сапожниковым для нитратов целлюлозы.

Подобное исследование было проведено в 1940 г. Льюисом и Суеным [128]. Они определили парциальное давление паров азотной кислоты и паров воды над серно-азотной кислотной смесью, а также изучили скорость реакции нитрования нитробензола кислотными смесями различного состава. Результаты измерений упругости пара, нанесенные на треугольную диаграмму, сравнивались с кривыми постоянных скоростей нитрования (изобеллами). Авторы подчеркивают удивительный параллелизм между скоростью нитрования и давлением пара над реакционной смесью. Учитывая, что в тройной смеси H_2SO_4—H_2O—HNO_3 лишь HNO_3 и H_2O обладают заметной летучестью, авторы считают, что скорость нитрования является функцией отношения $\frac{p_{HNO_3}}{p_{H_2O}}$.

Недостатком теории нитрования А. В. Сапожникова является ошибочное предположение об образовании азотного ангидрида в процессе дегидратации азотной кислоты серной кислотой и утверждение о неспособности N_2O_5 нитровать целлюлозы.

Представления о строении азотной кислоты и ее смесей с серной кислотой, данные Ганчем на основании работ по криоскопии, электропроводности и спектральному анализу, позволили Фармеру [129] развить теорию А. В. Сапожникова.

По Ганчу [...], в смесях азотной и серной кислот азотная кислота играет роль основания, а серная — роль кислоты. Водная азотная кислота имеет строение $[H_3O]^{\oplus}[NO_3]^{\ominus}$. При добавлении к ней серной кислоты происходит переход от гидроксониевой соли азотной кислоты.

$$[H_3O]^{\oplus}[NO_3]^{\ominus} + H_2SO_4 \rightleftarrows HONO_2 + [H_3O]^{\oplus}[HSO_4]^{\ominus}$$

и увеличивает тем содержание псевдоазотной кислоты ($HONO_2$). Добавлением определенного количества серной кислоты азотную кислоту можно целиком перевести в псевдосостояние. Дальнейшее увеличение количества серной кислоты и уменьшение содержания воды в смеси приводит к образованию сульфата нитрацидия $[H_2NO_3]^{\oplus}[SO_4H]^{\ominus}$ и, соответственно, к уменьшению количества псевдоазотной кислоты.

По мнению Фармера [1...], именно псевдоазотная кислота принимает участие в нитровании ароматических углеводородов и этерификации спиртов и целлюлозы.

Аналогичные взгляды на механизм нитрования серно-азотными кислотными смесями высказывали и другие исследователи [130, 131].

Большинство работ, посвященных исследованию серно-азотных кислотных смесей и изучению реакции нитрования, опубликованных за последние годы, среди которых в первую очередь нужно назвать работы А. И. Титова, Беннета и Ингольда, указывают на наличие в серноазотных кислотных смесях, а также и в концентрированной азотной кислоте продуктов диссоциации азотной кислоты — нитроний катионов.

Возникновение нитроний-иона из азотной кислоты в присутствии серной кислоты можно объяснить дегидратацией нитросерной кислоты.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HOSO_2ONO_2 + H_2O,$$

$$HOSO_2ONO_2 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + HSO_4^{\ominus};$$

вода реагирует с H_2SO_4 с образованием ионов гидроксония $H_3O^{\oplus}$ и бисульфата $HSO_4^{\ominus}$:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}.$$

Поэтому взаимодействие азотной и серной кислот может быть выражено схемой

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus}.$$

Многочисленные работы по исследованию строения кислот окончательно подтвердили справедливость данного уравнения, согласно которому серная кислота превращает азотную кислоту в катион $NO_2^{\oplus}$ [98, 132, 133].

Определением снижения температуры замерзания 100%-ной серной и пиросерной кислот при добавлении азотной кислоты показано, что при этом действительно на каждую молекулу азотной кислоты образуются четыре частицы, как того требует приведенное уравнение [134], [135].

Значительная электропроводность серно-азотных кислотных смесей, обнаруженная А. В. Сапожниковым [125] и подробно изученная другими исследователями, подтверждает образование ионов при растворении азотной кислоты в серной.

При электролизе раствора HNO_3 в серной кислоте обнаружено передвижение азотной кислоты к катоду, следовательно, азотная кислота находится в таком растворе в виде катиона [136].

Отсутствие свободной азотной кислоты в нитрующей смеси, содержащей менее 1% воды, и в безводной смеси подтверждается открытым А. В. Сапожниковым свойством чрезвычайно низкого давления пара азотной кислоты над этой смесью [125, 137].

При исследовании спектров комбинационного рассеяния света растворов азотной кислоты в серной кислоте обнаружена линия с частотой 1400 $см^{-1}$, интенсивность линии уменьшается с увеличением содержания воды в смеси [138]. На основе аналогии с линиями, даваемыми двухатомными и линейными трехатомными частицами, считают, что линия с частотой $\lambda = 1400$ $см^{-1}$ принадлежит нитроний-катиону $O = \frac{1}{2} = O$ [137, 138].

В настоящее время с помощью спектра комбинационного рассеяния разработан метод количественного определения иона нитрония в азотной кислоте и серно-азотных кислотных смесях [140]. Найдено, что линия спектра комбинационного рассеяния света, отвечающая иону $NO_2^{\oplus}$, полностью исчезает в азотной кислоте при содержании воды 5—6%, а в ее смеси с серной кислотой — при значительно большем содержании воды.

Так как в [illegible] HNO_3—H_2SO_4—H_2O вода связывается преимущественно серной кислотой, то поэтому наличие нитроний-катиона может быть отмечено и при большом содержании воды [132, 141]. Уменьшение содержания $NO_2^{\oplus}$ с добавлением воды к серно-азотной кислотной смеси объясняется образованием при этом гидроксоний и бисульфат-ионов:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus},$$

сдвигающих влево равновесную реакцию образования нитроний-катиона.

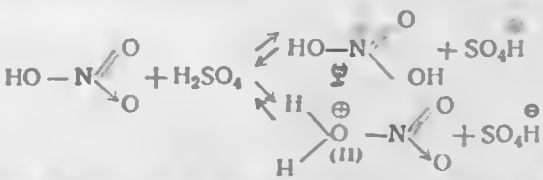
Из измерения интенсивности линий с частотой 1400 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния света константа равновесия указанной выше реакции определяется равной приблизительно 30—42. Из кинетических данных значение константы равно 31—36. Следовательно, при наличии достаточного избытка серной кислоты и при малом содержании воды азотная кислота практически полностью переходит в нитроний-катион (например в 0,2 молярном растворе азотной кислоты в 96—100%-ной серной кислоте). В растворе же 87%-ной серной кислоты того же количества азотной кислоты в нитроний-катион переходит только 12,7% азотной кислоты [132, 142].

В безводной серно-азотной кислотной смеси с увеличением содержания азотной кислоты степень превращения ее в нитроний-катион уменьшается, как это видно из данных табл. 4, составленной Шеденом [138] на основании интенсивности линий с частотой 1400 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния.

Таблица 4

Состав кислотной смеси в %	H_2SO_4	95	90	85	80	60	40	20	10	0
	HNO_3	5	10	15	20	40	60	80	90	100
Количество HNO_3, превращенной в $NO_2^{\oplus}$, в %		100	100	80	62,5	28,8	16,7	9,8	5,9	1

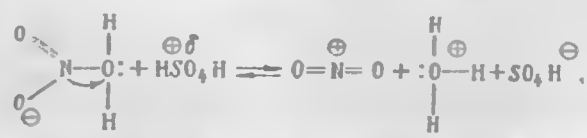
Образование нитроний-катиона в серно-азотной кислотной смеси согласно А. И. Титову [96] начинается с присоединения протона к молекуле азотной кислоты по двум возможным направлениям:



(а)

(б)

По уравнению (а) образуется нитрацидий катион Гаммы (I), а по уравнению (б) нитроэксоний-катион (II). Последний вступает в равновесное взаимодействие со второй молекулой серной кислоты:



(в)

что и приводит к образованию свободного нитроний-катиона. Вследствие кислотно-основного характера реакций (а, б, в) образование нитроний-катиона в концентрированных кислотах происходит с очень большой скоростью, пропорциональной кислотной функции реагента, а в обычной нитрующей смеси или крепкой азотной кислоте — практически мгновенно.

Образование нитроний катиона с другими сильными кислотами, например, со фтористым бором, идет по аналогичным схемам

$$BF_3 + H-O-NO_2 \rightarrow \begin{matrix} BF_3 \\ \diagdown \\ H \end{matrix} O^{\oplus}-NO_2 \rightleftarrows [BF_3(OH)]^{\ominus}NO_2^{\oplus}.$$

Так как нитроний-катион ($NO_2^{\oplus}$) является наиболее энергичным нитрующим средством, то сущность активирующего действия серной кислоты и некоторых других веществ состоит в превращении азотной кислоты в нитроний-катион.

Предположение о том, что нитрование серно-азотной кислотной смесью идет посредством нитроний катиона, подтверждается следующими фактами. В 90—95%-ной серной кислоте скорость нитрования изменяется пропорционально концентрации $NO_2^{\oplus}$ [146]. Концентрация нитроний катиона в нитрующей смеси может быть значительно выше, чем в 100%-ной HNO_3 (например, 100%-ная HNO_3 содержит 1% $NO_2^{\oplus}$, а в смеси из 5% HNO_3 и 95% H_2SO_4 почти вся азотная кислота переходит в нитроний-катион), и, по-видимому, этим объясняется повышенное нитрующее действие серно-азотной кислотной смеси по сравнению с азотной кислотой.

В работе Беннета [144] на примере нитрования 2, 4-динитротолуола дано кинетическое доказательство нитрующего действия иона $NO_2^{\oplus}$, которое подтверждается наличием максимума скорости при нитровании в гомогенной среде для определенной концентрации серной кислоты. Согласно предложенной им схеме

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus};$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus};$$

$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + NO_2^{\oplus} + HSO_4^{\ominus} \rightarrow CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + H_2SO_4;$$

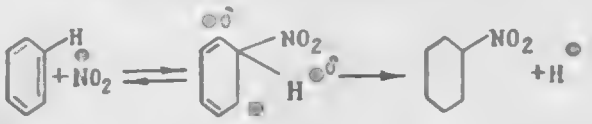
$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + NO_2^{\oplus} + H_2SO_4 \rightarrow CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + H_3SO_4^{\oplus}$$

процесс нитрования рассматривается как одновременное взаимодействие иона $NO_2^{\oplus}$ и акцептора протона $HSO_4^{\ominus}$ или H_2SO_4. При этом он считает, что скорость взаимодействия водорода с $HSO_4^{\ominus}$ значительно больше, чем с H_2SO_4. В олеумной среде акцептором протона может быть также ион $HS_2O_7^{\ominus}$. Оптимальные условия реакции устанавливаются в результате конкуренции двух равновесий, так как, с одной стороны, повышение концентрации серной кислоты увеличивает количество ионов $NO_2^{\oplus}$, а с другой стороны, уменьшается количество наиболее активного акцептора протона — иона $HSO_4^{\ominus}$.

Таким образом, реакция нитрования, по Беннету, является результатом столкновения трех частиц: молекулы ароматического соединения, иона нитрония $NO_2^{\oplus}$ и акцептора протона, например $HSO_4^{\ominus}$. Скорость этой реакции зависит от равновесного состояния двух первых реакций, протекающих в серно-азотной кислотной смеси. Изменение скорости, помимо снижения концентрации $NO_2^{\oplus}$, вызывается изменением протоноакцептора, например в безводной смеси протоноакцептором будет H_2SO_4. При этом влияние природы нитруемого соединения на скорость нитрования не учитывается.

Взгляды, аналогичные Беннету, высказаны и другими исследователями [145, 146]. Однако, как будет показано ниже, работы по изучению скорости нитрования с применением изотопов опровергли эту схему.

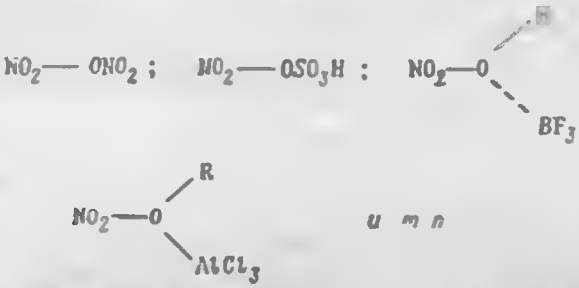
Ход нитрования ароматических соединений нитроний-катионом А. И. Титов [83, 98, 147] выражает как ионно-комплексную реакцию:



При взаимодействии $NO_2^{\oplus}$ с ядром, частично за счет энергии активации, образуется критический комплекс. Затем водород отщепляется в виде иона высокополярным растворителем и комплекс переходит в нитросоединение. Необходимая энергия активации образования нитросое-

динения должна быть тем меньше, чем глубже может зайти взаимодействие $NO_2^{\oplus}$ и ArH за счет собственно комплексообразования.

А. И. Титов считает возможным проявление нитрующего действия такими высокоэлектрофильными соединениями, как



ввиду того, что состояние группы NO_2 в них близко к подобному для нитроний-катиона. Следовательно, активирующее действие таких добавок к азотной кислоте, как H_2SO_4, $AlCl_3$, BF_3 и т. п., объясняется повышением степени электрофильности и координационной ненасыщенности атома азота нитрующих агентов указанного выше строения. В предельном случае возникает нитроний-катион $NO_2^{\oplus}$, обладающий максимальной активностью. Однако в чистом, не сольватированном состоянии, как полагает А. И. Титов, $NO_2^{\oplus}$ может находиться только в газовой фазе. Активность же $NO_2^{\oplus}$ в растворителях, в которых он образуется, зависит от степени и характера его сольватации [98].

Например, пониженную активность азотно-фтористоводородной смеси А. И. Титов объясняет глубокой сольватацией $NO_2^{\oplus}$ фтористым водородом и фторид-ионом вследствие малых размеров атома фтора.

Серная кислота, а также другие активаторы нитрования согласно А. И. Титову [98] играют и отрицательную роль тем, что могут взаимодействовать с ароматическим соединением, давая комплексы, соли и катионы, например,

$$C_6H_5 \ldots H_2SO_4; \quad C_6H_6 \ldots AlCl_3; \quad \left[C_6H_5N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}\right]^{\oplus} [SO_4H]^{\ominus}.$$

Подобные соединения нитруются значительно медленнее, чем исходные, вследствие резкого понижения в них электронной плотности.

Именно с этой точки зрения рассматривает А. И. Титов причины понижения скорости нитрования многих соединений серно-азотной кислотной смесью при увеличении крепости серной кислоты выше некоторого значения. Величина скорости реакции нитрования определяется природой нитруемого соединения, способного реагировать не только с азотной, но и с серной кислотой. Реакция с серной кислотой в присутствии азотной кислоты протекает только при избытке первой.

Позже аналогичные взгляды были высказаны Гиллеспи [148], Ингольдом и Самуэлсом [99].

По теории А. И. Титова, легко объясняется нитрование многих ароматических соединений (бензола, толуола, мононитротолуола и т. п.) как одной азотной кислотой, так и серно-азотными кислотными смесями. В серно-азотных кислотных смесях, содержащих более 10% воды, концентрация катиона $NO_2^{\oplus}$ будет мала, но ввиду кислотно-основного характера реакции его образования и высокой нуклеофильности ароматических соединений типа толуола убыль катиона $NO_2^{\oplus}$ из-за расхода на нитрование должна очень быстро возмещаться [143, 148].

Работы последних лет окончательно подтвердили правильность механизма реакции нитрования, данного А. И. Титовым. Так, Меландер [150], изучая влияние скорости отщепления протона, дейтерия и трития на скорость нитрования толуола, бензола, нафталина и др., показал, что скорость отщепления водорода с различным атомным весом не влияет на скорость реакции нитрования. Одинаковая скорость получена и другими авторами при нитровании нитробензола и пентадейтеронитробензола [151], а также бензола и монодейтербензола [152] в среде серной кислоты.

На основании теоретических соображений стадия, в которой происходит разрыв связи атома водорода с ароматическим ядром, например в случае трития, должна протекать примерно в 20—30 раз медленнее, чем в случае протия [153]. Поэтому отсутствие различия в скоростях нитрования указывает на то, что реакция эта двухстадийная, причем более медленной (определяющей скорость) является стадия, в которой связь атома углерода с замещающим атомом водорода не разрывается.

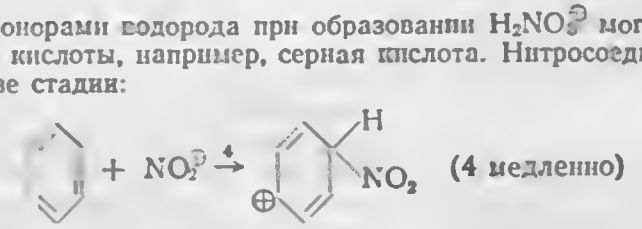
Беннет [154] обсуждая вопрос о влиянии серной кислоты на скорость нитрования ароматического соединения, отказался от своей теории, выдвинутой ранее [144]. Он указывает, что скорость нитрования зависит от растворимости нитруемого соединения в серной кислоте и от степени превращения азотной кислоты в катион $NO_2^{\oplus}$ под действием большого избытка серной кислоты.

Ингольд с сотрудниками, отказавшись от своих старых взглядов на цепной механизм реакции нитрования [114, 155], выдвинул двухстадийный механизм реакции, в котором так же, как и у А. И. Титова, потеря протона не влияет на скорость реакции. По Ингольду [99, 108, 109], образование катиона $NO_2^{\oplus}$ происходит по стадиям:

$$2HNO_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} H_2NO_3^{\oplus} + NO_3^{\ominus} \quad (1, 2 \text{ быстро})$$

$$H_2NO_3^{\oplus} \xrightarrow{3} NO_2^{\oplus} + H_2O. \quad (3 \text{ медленно})$$

При этом донорами водорода при образовании $H_2NO_3^{\oplus}$ могут быть также сильные кислоты, например, серная кислота. Нитросоединения образуются в две стадии:



Такой механизм предполагает, что после соединения нитроний-катиона с ароматическим атомом углерода протон, соединенный с этим атомом, почти мгновенно отщепляется. Таким образом, этим механизмом исключается тримолекулярная реакция, принятая Беннетом.

Исходя из учета влияния серной кислоты как высокополярного растворителя, Ингольд считает, что скорость реакции нитрования в безводной серной кислоте должна быть в 2—4 раза выше, но положение осложняется тем, что нитруемое соединение образует с серной кислотой нереакционноспособные солеобразные комплексы, которые с добавлением воды частично диссоциируют, что в этом случае и облегчает нитрование [99, 156]. Вильямс же с сотрудниками [157], подвергая критике теорию Ингольда, считает, что уменьшение скорости нитрования при переходе от 90%-ной к 100%-ной H_2SO_4 в настоящее время не может быть объяснено количественно.

Из изложенного видно, что последняя теория Ингольда в значительной степени сходится с теорией Титова.

§ 4. Кинетика нитрования серно-азотной кислотной смесью

а) *Нитрование в гомогенных условиях*

Кинетика реакции нитрования ароматических соединений серно-азотными кислотными смесями исследовалась достаточно подробно. Одной из первых является работа Мартинсена [158], изучившего зависимость скорости нитрования ряда ароматических соединений от концентрации серной кислоты, игравшей роль среды. Серная кислота была взята в большом избытке по отношению к азотной кислоте и нитруемому соединению. Благодаря этому реакция проходила в гомогенных условиях и концентрация серной кислоты практически не изменялась. Константы скорости нитрования Мартинсен подсчитал по уравнению бимолекулярных реакций, и, обнаружив их хорошее совпадение для разных промежутков времени, доказал, что реакция нитрования есть реакция второго порядка. Данные опытов по нитрованию нитробензола в серной кислоте различной концентрации показаны в табл. 5.

Таблица 5

Содержание H_2O или SO_3 на 1 моль H_2SO_4	$K_{0°}$	$K_{25°}$	$\frac{K_{25°}}{K_{0°}}$
$0{,}04SO_3$	0,036	0,22	6,1
$0{,}30H_2O$	0,085	1,50	17,6
$0{,}63H_2O$	0,280	3,22	11,5
$1{,}03H_2O$	0,017	0,18	10,6

При нанесении результатов на диаграмму (фиг. 3) ясно обнаруживается максимум констант скоростей нитрования, соответствующий содержанию 0,63 молекулы воды на одну молекулу серной кислоты (что составляет 89,5% H_2SO_4). Таким образом, Мартинсен, подобно А. В. Сапожникову, показал, что положительное действие серной кислоты на скорость нитрования имеет место лишь до известного предела ее концентрации. При переходе через этот предел серная кислота перестает играть роль положительного катализатора реакции, а резкое падение кривой константы скорости нитрования говорит об отрицательном действии высококонцентрированной серной кислоты.

Фиг. 3. Кривые Мартинсена

Работами других исследователей [131, 144, 159, 160] позднее было установлено, что константа скорости нитрования большинства ароматических соединений при увеличении концентрации серной кислоты от 90 до 100%, проходя через максимум, при различных концентрациях (например, для нитробензола 89,5%, для динитротолуола 93%) уменьшается примерно в 3—4 раза, а для таких соединений, как бензойная кислота и бензолсульфокислота в 18,5 и 11,5 раза соответственно.

Максимум константы скорости нитрования серно-азотными кислотными смесями Бенинатом с сотрудниками [144] объясняется тем, что в серной кислоте различной концентрации акцепторами протонов при нитровании будут различные частицы

в разбавленной кислоте $HSO_4^{\ominus}$, в безводной H_2SO_4 и в кислоте, содержащей свободный серный ангидрид $HS_2O_7^{\ominus}$. Однако, как уже было показано, скорость реакции нитрования определяется только быстротой образования критического комплекса и не зависит от скорости отхода протона, а следовательно, и не может определяться природой акцептора протона [98, 156].

Наличие максимума скорости реакции нитрования при определенной концентрации серной кислоты может быть объяснено исходя из теории А. И. Титова [98, 147], согласно которой активирующие добавки играют двоякую роль. С одной стороны, они переводят азотную кислоту в активную нитрующую форму, с другой стороны, они играют и отрицательную роль тем, что могут реагировать с ароматическими соединениями, давая комплексы. Вступление ароматических соединений в комплекс действует на их реакционную способность подобно введению в ядро мета-ориентирующих заместителей: нитрогруппы, сульфогруппы и т. д. Именно с этой точки зрения Титов рассматривает причину понижения скорости нитрования многих соединений серно-азотной кислотной смесью при увеличении концентрации серной кислоты выше некоторого значения. Данные Самуэльса полностью подтверждают этот взгляд [99].

Уравнение реакции нитрования, например нитробензола по А. И. Титову, может быть записано следующим образом:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

$$C_6H_5NO_2 + NO_2^{\oplus} \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H^{\oplus}$$

$$C_6H_5NO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows \left(C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}\right)^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

$$\left(C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}\right)^{\oplus} + NO_2^{\ominus} \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + 2H^{\oplus}$$

Тогда выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$\frac{d[C_6H_4(NO_2)_2]}{d\tau} = K_1[NO_2^{\oplus}][C_6H_5NO_2] + K_2[NO_2^{\oplus}]\left[\left(C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}\right)^{\oplus}\right].$$

Здесь реальное значение имеет только первый член, выражающий скорость реакции со свободным нитробензолом, скорость же нитрования катиона комплекса нитробензола крайне мала.

Повышение концентрации серной кислоты, увеличивая содержание нитрующего агента (нитроний-катиона), вместе с тем постепенно переводит свободный нитробензол в неактивное состояние катиона. Двойственное взаимно противоположное действие серной кислоты на скорость нитрования и приводит к возникновению максимума. Такое объяснение подтверждается фактом стирания максимума при увеличенных концентрациях нитруемого соединения. В этом случае относительная потеря нитруемого соединения для реакции нитрования за счет перехода его в комплекс будет уменьшаться.

Гиллеспи [161], и учая основность нитросоединений путем определения температур замерзания их растворов в серной кислоте, на примере тринитротолуола и др. показал возможность значительной ионизации их по схеме

$$B + H_2SO_4 \rightleftarrows BHSO_4H \rightleftarrows BH^{\oplus} + HSO_4^{\ominus},$$

где B — ароматическое нитро или сульфосоединение. Им установлено, что 0,1-молярный раствор тринитротолуола ионизируется в безводной H_2SO_4 в количестве около 9%, нитробензола около 41% и пара-нитротолуола около 70% (в 75%-ной H_2SO_4). Бранд с сотрудниками [137], определивший константы ионизации ароматических нитросоединений в 99%-ной серной кислоте, получил аналогичные результаты для тротила, пара-нитротолуола и нитробензола. Полагают [162], что особенности спектров поглощения растворов ароматических нитросоединений в серной кислоте, можно объяснить присутствием соединений типа $ArNO_2 \cdot H_2SO_4$

$$\left(ArN \begin{matrix} \diagup O \ldots HO \\ \diagdown O \ldots HO \diagup \end{matrix} SO_2 \right).$$

Соединения эти должны нитроваться медленнее.

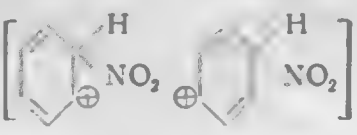
Гиллеспи [163] рассматривает растворение органических соединений в серной кислоте как первоначальный химический процесс, протекающий по приведенному выше уравнению. Спектроскопические данные [162, 163] позволяют считать, что комплексообразование нитросоединений заканчивается при концентрации H_2SO_4, равной 90—98%. Уменьшение образования комплекса $ArH \cdot H_2SO_4$ или его катиона $ArH^{\oplus}$ в нитрующей смеси может быть достигнуто путем добавления бисульфата калия ($HSO_4^{\ominus}$) и других оснований, в том числе избытка азотной кислоты [145] и нитросоединений [137].

Однако наличие максимума скорости нитрования имеется и у соединений, не способных к комплексообразованию даже со 100%-ной серной кислотой. Поэтому Н. Н. Ворожцов [164] считает, что падение скорости реакции при переходе от 92%-ной серной кислоты к более концентрированной может быть также обусловлено изменением природы реакционной среды (изменение скорости реакции иногда в сотни раз при перемене растворителя отмечал еще Н. А. Меньшуткин [165]). 90%-ная серная кислота в значительной степени ионизирована, безводная же мало ионизирована, и вполне вероятно, что такое изменение природы растворителя должно вызвать снижение скорости реакции.

Отмечено, что соединения, неспособные к присоединению протона, в 100%-ной серной кислоте имеют минимальную скорость нитрования, которая увеличивается при добавлении к моногидрату как воды, так и серного ангидрида. В то же время у веществ, способных к присоединению протона, скорость реакции в олеуме ниже, чем в 100%-ной серной кислоте. Причину этого Н. Н. Ворожцов [164] видит в большей величине функции кислотности олеума и обусловленной этим большей степени ионизации органического вещества.

При внесении поправки на степень ионизации и при расчете константы скорости реакции с учетом концентрации лишь неионизированного вещества минимум константы скорости в 100%-ной H_2SO_4 наблюдается и у других веществ.

Вероятное объяснение минимума скорости реакции в 100%-ной серной кислоте заключается в том, что диэлектрическая постоянная 100%-ной H_2SO_4 больше, чем разбавленной кислоты и олеума (более ионизированных, чем моногидрат). А так как при нитровании образование переходного комплекса



связано с распространением заряда, ранее находившегося у нитроний-иона, на ароматическое ядро, то в соответствии с общей теорией влияния растворителя, скорость такого рода реакции должна увеличиваться с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя [148].

А. И. Титов [98] подобные случаи объясняет также влиянием состава на диэлектрическую постоянную, сольватирующие свойства среды и другие факторы, одновременно считая возможным образование комплексов ароматических соединений с электронодонорными частицами, например, H_2O, NO_3^-, а также переход их в анионы. Переход ароматических соединений в подобное состояние увеличивает их активность к нитрующим агентам.

Совокупностью этих процессов А. И. Титов объясняет особенно сильное увеличение скорости нитрования при добавках воды к раствору ароматических кислот в безводной серно-азотной смеси. Замена малополярной среды (CCl_4) на растворитель с высокой диссоциирующей силой (CH_3NO_2, H_2O) сильно ускоряет реакцию с нитрофенолами. Причину этого А. И. Титов [103] видит в усилении степени превращения нитрофенолов в электронодонорные анионы.

б) *Нитрование в гетерогенных условиях* [128]

Процесс нитрования в производстве, как правило, проводится в гетерогенных условиях, т. е. при наличии двух слоев — органического и кислотного. Закономерности гомогенного нитрования, рассмотренные выше, не могут быть полностью перенесены на гетерогенное нитрование. Причиной этого является то, что скорость гетерогенного нитрования, естественно, меньше, чем гомогенного, и зависит от большего числа факторов.

Скорость гомогенного нитрования, как известно, кроме природы нитруемого соединения, зависит от температуры и от состава нитрующей смеси, являющейся функцией двух независимых переменных, так как смесь состоит из компонентов: серной кислоты, азотной кислоты и воды. В условиях гетерогенного нитрования она также зависит от состава органической фазы, относительного объема двух жидких фаз и от способа и степени перемешивания. В гетерогенных условиях проведения реакции необходимо различать объем каждой из фаз и поверхность раздела фаз.

Сложность задачи изучения скорости реакции в системе с двумя фазами состоит в том, что реагирующие компоненты могут распределяться между обеими фазами и скорость протекания реакций в каждой из фаз будет определяться концентрацией этих компонентов. Реакция может проходить и на поверхности раздела фаз.

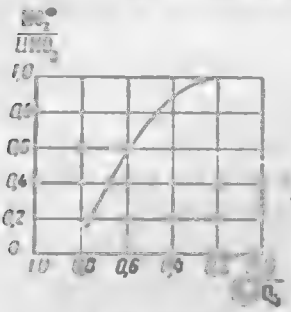
В гетерогенных условиях реакция начинается и в некоторой части протекает там, где вещества различных фаз впервые встречаются, т. е. на поверхности раздела. Реагирующие вещества должны подойти к этой поверхности раздела, а продукты реакции отойти от нее. Следовательно, в общем случае, явление диффузии и меры к ее ускорению имеют большое значение для хода реакции в гетерогенной среде. Скорость превращения зависит поэтому от скорости переноса реагирующих веществ из различных фаз в зону реакции, от скорости химической реакции и от быстроты удаления продуктов реакции из реакционной зоны. Причем скорость суммарного процесса превращения определяется скоростью наиболее медленно текущего процесса и общая закономерность обусловливается в большей или меньшей степени соотношением скоростей составляющих процессов.

Для медленных реакций процесс не успевает пройти по поверхности раздела, и зона реакции распространяется на весь объем той фазы, в которую проникают реагирующие компоненты. Для таких реакций вели-

чина поверхности раздела оказывает менее существенное влияние на степень превращения, чем на объем фазы, в которой протекает реакция. Перемешивание в данном случае лишь будет способствовать насыщению одной фазы другой.

Легко нитруемые вещества реагируют на поверхности раздела, и на их скорость существенное влияние оказывает величина этой поверхности, определяемая часто интенсивностью перемешивания.

Трудонитруемые вещества реагируют главным образом в кислотном слое, в органическом же слое скорость реакции весьма мала (например, для нитробензола скорость нитрования в органическом слое в десять раз меньше скорости в минеральном слое [128]). Меньшая скорость реакции в органическом слое объясняется тем, что в этот слой переходит главным образом азотная кислота, которая, как известно, при отсутствии серной кислоты обладает меньшей интрующей способностью.



Фиг. 4. Зависимость отношения концентрации NO_2^+ к концентрации HNO_3 от концентрации серной кислоты, выраженной отношением H_2O/H_2SO_4.

Скорость реакции в гетерогенных условиях зависит от состава кислотной смеси в каждом из слоев. Температурная зависимость скорости реакции нитрования в гетерогенных условиях несколько меньшая, чем в гомогенных. Так, при повышении температуры на 10°, скорость реакции увеличивается меньше чем в два раза. Последнее объясняется тем, что в данном случае скорость процесса определяется скоростью диффузии. При наличии двух слоев (как обычно бывает в производственных процессах нитрования) не удается отметить максимума скорости при какой-либо концентрации серной кислоты. Скорость реакции (при постоянной концентрации азотной кислоты) примерно прямо пропорциональна отношению

$$\frac{[H_2SO_4]-[H_2O]}{[H_2SO_4]}.$$

Отношение это с одной стороны, определяет растворяющую способность кислоты и, следовательно, концентрацию интрируемого соединения в минеральной фазе и, с другой стороны, определяет концентрацию NO_2^+, так как она зависит от концентрации свободной H_2SO_4 (не связанной в виде H_3O^+ и HSO_4^-).

Отсутствие максимума скорости при нитровании в гетерогенной среде объясняется, по А. И. Титову, постоянной концентрацией интрируемого соединения и относительно меньшими потерями его вследствие связывания с серной кислотой в неактивный комплекс, а также повышением растворимости интрируемого соединения в кислотном слое, в котором главным образом идет реакция при повышении концентрации серной кислоты. Кроме того, при гетерогенном процессе обычно на нитрование берут HNO_3 относительно больше, чем в гомогенном. Увеличение же содержания серной кислоты в концентрированной серной кислоте ведет и увеличению содержания ионов NO_2^+, как это видно из графика фиг. 4.

В. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ И РЕЗУЛЬТАТ НИТРОВАНИЯ

Большое влияние на скорость реакции нитрования, а также на изомерный состав полученных при этом нитросоединений оказывает природа интрируемого вещества. Для ароматических соединений это влияние в первую очередь определяется заместителем, находящимся в бензольном кольце. Большим числом опытов было установлено, что новая за

мещающая группа становится в ароматическом ядре в положение, определяемое главным образом природой уже имеющихся в ядре заместителей и лишь в некоторой степени свойствами замещающей группы. Обнаружено, что имевшиеся в бензоле заместители направляли вновь входящий заместитель в определенное относительно себя положение.

Готтеман разделил все заместители на два ряда и расположил их внутри каждого из рядов по относительной силе направляющей способности. При этом заместители, направляющие новый заместитель в орто- и пара-положение, названы заместителями первого рода, а направляющие в мета-положение — заместителями второго рода. Замещение в соединениях, содержащих заместители первого рода, как правило, идет легче, чем в исходном (незамещенном) соединении. Наоборот, замещение в соединениях, содержащих мета ориентирующую группу, проходит труднее, чем в исходных соединениях, требуя более высокой температуры, более высокой концентрации реагентов и т. п. В настоящее время ориентацию связывают с полярностью заместителя и полярностью реагента.

Заместители первого рода — электродоноры увеличивают электронную плотность у пара- и орто-углеродных атомов, значительно увеличивая их реакционную способность. Заместители второго рода — акцепторы электронов оттягивают электроны от других атомов углерода бензольного кольца, при этом оттяжка в первую очередь происходит от орто- и пара-углеродных атомов и замещение оказывается возможным только в мета-положении.

Обычные реакции замещения вызываются реагентами электрофильного типа. Отсюда следует, что, если имеется в ядре заместитель, оттягивающий электроны, — электродонор, он будет активировать бензольное кольцо, сообщая углеродным атомам отрицательный заряд. И наоборот, заместитель, притягивающий к себе электроны, сообщающий углеродным атомам положительный заряд, будет дезактивировать кольцо по отношению к электрофильным реагентам, а следовательно, и к катиону $NO_2^{\oplus}$, являющемуся нитрующим агентом.

По современным воззрениям нитрование относится к реакциям электрофильного замещения, так как включает атаку электрофильного остатка $NO_2^{\oplus}$ на ароматическое ядро, что можно выразить общим уравнением

$$ArH + NO_2^{\oplus} \rightarrow ArNO_2 + H^{\oplus}.$$

Реакция электрофильного замещения проходит в две стадии. В первой — электрофильный реагент, в данном случае $NO_2^{\oplus}$ (имеющий координационно-ненасыщенный атом азота), соединяется с электрофильным соединением и образует переходный комплекс донорно-акцепторного характера. Во второй стадии атом водорода отходит как протон, а электронная пара удерживается при ароматическом соединении

$$NO_2^{\oplus} + ArH \rightarrow NO_2 - Ar^{\oplus} - H;$$

$$NO_2 - Ar^{\oplus} - H + B \rightarrow Ar - NO_2 + HB^{\oplus}.$$

Предполагается, что за освобождением протона немедленно следует соединение его с основанием B. Скорость же нитрования определяется только быстротой образования критического комплекса.

Величина электронной плотности отдельных углеродных атомов ароматического кольца, определяющаяся наличием заместителей в этом кольце, обусловливает как ориентацию вступающей нитрогруппы в ядро, так и скорость этого процесса. Заместители в ядре ориентируют нитрогруппу, влияя на направление передвижения $NO_2^{\oplus}$ и степень стабильности образующегося переходного комплекса.

В табл. 6 показано влияние заместителей, находящихся в бензольном кольце, на положение вступающей нитрогруппы [165, 167]. Из нее видно, что количество мета-изомера увеличивается не только при введении электроотрицательных заместителей, но и при увеличении боковой цепи. Последнее особенно резко влияет на соотношение между орто- и пара-изомерами. С увеличением углеводородного радикала выход орто-изомера падает за счет роста выхода пара-изомера. Это явление, возможно, связано со стерическим влиянием алкильной группы на замещение в орто-положение.

Таблица 6

Группа в ядре	Содержание изомеров в %		
	орто-	мета-	пара-
—F	12,4	Следы	87,6
—Cl	30,1	»	69,9
—Br	37,6	»	62,4
—J	41,1	»	58,7
$-CH_3$	58,8	4,4	36,8
$-CH_2Cl$	40,9	4,2	54,9
$-CH_2CH_3$	45,4	6,5	48,2
$-CH(CH_3)_2$	30,0	7,7	62,3
$-C(CH_3)_3$	15,8	11,5	72,7
$-CHCl_2$	23,3	38,8	42,9
$-CCl_3$	6,8	64,5	28,7
$-COOC_2H_5$	28,3	68,4	3,3
—COOH	18,5	80,2	1,3
$-NO_2$	6,4	93,2	0,25

Правила замещения, очевидно, обусловливаются соотношением скоростей замещения у отдельных атомов углерода ядра производного бензола. В незамещенном бензоле все шесть атомов водорода равноценны и при введении в бензол первого заместителя каждый из атомов водорода должен замещаться с равной скоростью, т. е. при замещении бензола должны протекать с равными скоростями шесть параллельных реакций. При введении второго заместителя в однозамещенное производное бензола образуются три изомера (орто-, мета-, пара-) в результате пяти параллельных реакций ароматического соединения (по числу замещаемых атомов водорода) с реагентом замещения.

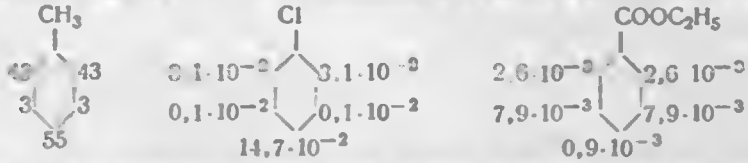
Учитывая, что в молекуле однозамещенного ароматического соединения имеется по два равноценных орто- и мета-положения и одно пара-положение, вследствие чего и образуются лишь три изомера, соотношения количеств изомеров орто- ($x_о$), мета- ($x_м$) и пара- ($x_п$) могут быть представлены равенствами

$$\frac{x_о}{x_м} = \frac{K_о}{K_м}; \quad \frac{x_п}{x_м} = \frac{K_п}{2K_м}; \quad x_о : x_м : x_п = 2K_о : 2K_м : K_п,$$

где $K_о$, $K_м$ и $K_п$ — константы скорости реакций замещения у соответствующих атомов углерода. Если $K_о = K_м = K_п$, то соотношения количеств изомеров $x_о : x_м : x_п = 2 : 2 : 1$, т. е. должно образоваться по 40% орто- и мета-изомеров и 20% пара-изомера. Однако практически наблюдаются совершенно иные соотношения образующихся изомеров. Получается или один мета-изомер (с некоторой примесью орто- и пара-изомера) или смесь орто- и пара-изомера (с примесью мета-изомера). Такое соотношение указывает на различие констант скоростей образования отдельных изомеров.

Определение состава смесей изомеров, получающихся из различных производных бензола, а также определение соотношения констант скоростей реакции замещения у производных бензола позволяют рассчитывать относительные скорости замещения у отдельных атомов углерода в этих производных бензола. Так, принимая скорость замещения одного атома водорода в бензоле равной единице, получаем сле-

дующие скорости замещения (величины их представлены у соответствующих положений бензольного ядра) в толуоле, хлорбензоле и этиловом эфире бензойной кислоты.



Цифры эти указывают на увеличение скорости замещения во всех положениях ядра толуола, особенно резко выраженное в орто- и пара-положении к метильной группе. В то же время в эфире бензойной кислоты замещение замедлено во всех положениях и особенно в орто- и пара-положении к этерифицированной карбоксильной группе.

При нитровании соединений с заместителями второго рода, содержащими кислород (NO_2, SO_3H, CHO, COOH), при преобладающей мета-ориентации как правило, отношение орто к пара больше двух или скорость нитрования в орто-положение больше, чем в пара-положение. Для объяснения этого явления выдвинуто предположение, что образование продукта присоединения в орто-положении облегчается притяжением положительно заряженного атома азота нитрогрупп катиона отрицательно заряженным атомом кислорода, стоящего в ядре заместителя.

Различие констант скоростей образования отдельных изомеров может определяться в общем случае как различием факторов, не зависящих от температуры, так и различием в энергиях активации. Экспериментально установлено, что при замещении в ароматическом ряду, как правило, разницы в скоростях реакции образования отдельных изомеров обусловливается только различием энергий активации, не зависящие от температуры факторы констант скоростей замещения в различных положениях к заместителю практически одинаковы.

Например, при нитровании толуола наибольшей является энергия активации замещения в мета-положении и наименьшей в пара-положении к метильной группе. Различие в энергиях активации в различных положениях ядра толуола определяются соотношениями:

$$E_м - E_о = 1490 \text{ кал}; \quad E_о - E_п = 135 \text{ кал}.$$

Необходимым следствием разницы в энергиях активации замещения в различных положениях (по отношению к уже стоящему в ядре заместителю) является изменение соотношения констант скоростей образования, а следовательно, и количеств различных изомеров при изменении температуры замещения. Тот изомер скорость образования которого наименьшая, с повышением температуры будет образовываться в относительно большем количестве [164].

А. И. Титов [98] в своих работах отмечает параллельность влияния заместителей на тепловой эффект реакции нитрования и на скорость этой реакции.

Мартинсен [158] изучил влияние заместителей на константу скорости нитрования и установил последовательность расположения этих заместителей в соответствующем ряду. Величины констант скорости нитрования для различных ароматических соединений и их нитропроизводных, полученные Мартинсеном, приводятся в табл. 7.

На основании данных Мартинсена по характеру влияния на скорость реакции нитрования можно установить следующий ряд заместителей:

$$NO_2 > SO_3H > COOH > Cl < CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH,$$

причем группы, стоящие вправо от хлора, ускоряют реакцию и тем больше, чем правее они стоят, стоящие же влево замедляют реакцию.

Более поздние исследования в этом направлении подтвердили ряд Мартинсена [168, 169], но вместе с тем и выявили ряд отклонений, свидетельствующих о сложной зависимости между скоростью реакции и ориентирующим влиянием заместителей. Так, только группы, сильно ориентирующие в мета-положение, вполне подчиняются правилу и очень сильно замедляют реакцию.

Значительное влияние на направление вступающей в ядро нитрогруппы оказывают концентрация применяющейся при нитровании серной кислоты [170], катализатор нитрования—фтористый бор [171], а также заместители, находящиеся в боковой цепи. Согласно Урбанскому [172] слабая азотная кислота (45% HNO_3) нитрует фенилнитрометан

Таблица 7

Нитруемое вещество	При $K_{25°}$	При $K_{35°}$
Нитробензол $C_6H_5NO_2$	1,5	—
Мета-динитробензол $C_6H_4(NO_2)_2$	0	—
Бензолсульфокислота $C_6H_5SO_3H$	26	—
Мета-нитробензолсульфокислота $C_6H_4(NO_2)(SO_3H)$	0	—
Бензойная кислота C_6H_5COOH	100	—
Орто-нитробензойная кислота $C_6H_4(NO_2)(COOH)$	0,00005	—
Мета-нитробензойная кислота $C_6H_4(NO_2)(COOH)$	0,000000	—
Пара-нитробензойная кислота $C_6H_4(NO_2)(COOH)$	0,000000	—
2,4-Динитротолуол $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$	—	0,000043
2,4-Динитрометаксилол $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$	0,001	0,013
2,4-Динитромезитилен $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$	6,65	—
Орто-хлорнитробензол $C_6H_4Cl(NO_2)$	7,15	—
Мета-хлорнитробензол $C_6H_4Cl(NO_2)$	0,39	1,23
Пара-хлорнитробензол $C_6H_4Cl(NO_2)$	0,18	0,47
2,4-Динитроанизол $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$	0,17	—
2,4-Динитрофенетол $C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)_2$	0,65	—
2,4-Динитрофенол $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$	0,85	—

мета-нитропроизводное, в то время, как известно, что при нитровании толуола в тех же условиях получаются орто- и пара нитропроизводные.

Введение второй нитрогруппы в ядро фенилнитрометана [173] происходит лишь при действии концентрированной серно-азотной кислотной смеси (50% HNO_3 и 50% H_2SO_4) при 65°.

Химическая активность ароматического соединения и ориентация при нитровании согласно работам А. И. Титова [98, 103] зависят также от формы, в которой оно вступает в реакцию. Например, для фенолов такими формами могут быть:

$$ArOH_2^{\oplus},\quad Ar-\overset{\oplus}{O}\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ BF_3\end{matrix}\ ;\quad ArOH;\quad \overset{\ominus}{A}rOH;\quad OR_2;\quad ArO^{\ominus}.$$

Активность в этом ряду будет увеличиваться слева направо, а для катиона и комплекса с BF_3 совершенно иной будет и ориентация [171].

Влияние заместителей бензольного ядра указывает, что условия нитрования разных соединений должны быть различны. Прежде всего это отражается на составе применяемых кислотных смесей. По мере введения в соединение групп, тормозящих нитрование, приходится применять более концентрированные кислотные смеси. Так, при нитровании толуола в мононитротолуол предельная концентрация серной кислоты должна быть не ниже 70—72%, при нитровании мононитротолуола до динитротолуола — не ниже 80—82%, а при нитровании динитротолуола не ниже 87—90%. При снижении концентрации серной кислоты ниже указанных пределов реакция нитрования практически не идет.

Существенное влияние на реакцию нитрования оказывают природа атакующего иона, условия реакции, такие, как среда [174], температура, и другие факторы.

В зависимости от природы атакующего радикала и также от указанных факторов, молекулы субстрата могут проявлять или электроноакцепторные или электронодонорные свойства. Общим таким проявлением взаимного влияния атомов является изменение их способности к перераспределению электронной плотности про-

исходит в момент химической реакции и называется динамическим. Динамическое влияние в молекуле передается теми же способами, что и статическое, т. е. по цепи простых связей — как индукционное влияние и по сопряженной цепи — как эффект сопряжения.

Динамическое перераспределение электронной плотности под воздействием указанных факторов может повлечь за собой изменение ориентации. Например, известно, что на соотношение получающихся изомеров влияет температура [175] и среда, в которой протекает реакция [176]. Повышение температуры при нитровании толуола влечет за собой повышение выхода мета-нитротолуола, образование которого не должно иметь места, так как группа CH_3, являясь электродонором, усиливает электронную плотность у орто- и пара-углеродных атомов и ориентирует тем самым вступление катиона $NO_2^{\oplus}$ в орто- и пара-положения.

Браун [177], изучая реакцию замещения толуола, ввел понятие о существовании различной «активности» у атакующих частиц, от которой зависит соотношение образующихся изомеров. Это соотношение часто идет в разрез с ориентацией, определяемой уже имеющимися заместителями.

Влияние природы нитрующего агента на химическую активность и ориентацию дано А. И. Титовым [83, 98]. Нитрование начинается с комплексообразования за счет внедрения электрофильного атома азота нитрующих агентов в область Π — электронов ядра по схеме

$$ArH + NO_2X \rightarrow HAr^{\oplus\delta} - - - \rightarrow NO_2X^{\ominus\delta}.$$

Образование этих комплексов сопровождается появлением окраски, устойчивость и глубина которой пропорциональны легкости нитрования соответствующего ароматического соединения ArH (в ряду бензол, нафталин, антрацен окраска комплексов углубляется от бесцветной до рубиново-красной).

Способность кислородных соединений азота NO_2X и NOX к комплексообразованию и реакции нитрования должна определяться как электрофильностью, так и координационной ненасыщенностью атома N. При одинаковом координационном числе активность определяется электрофильностью, при этом наиболее активным будет свободный нитроний-катион O — N — O. Сольватация сильно снижает его активность. Понижение избирательности вступающей нитрогруппы в ядро при повышении температуры А. И. Титов объясняет снижением сольватации нитроний-катиона. Максимальной активностью $NO_2^{\oplus}$ будет обладать в газовой фазе, реагируя чрезвычайно быстро и во всех положениях, не подчиняясь обычным правилам ориентации.

Г. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Температура является важным фактором при нитровании. С повышением температуры скорость реакции нитрования увеличивается, что наглядно видно из данных табл. 8. Температурный коэффициент константы скорости нитрования равен примерно трем, т. е. при изменении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в три раза*.

Таблица 8

Вещество	$K_{35°}$	$K_{25°}$	$\frac{K_{35°}}{K_{25°}}$
4,6-Динитрометаксилол	0,013	0,004	3,25
Пара-хлорнитробензол	0,47	0,18	2,61
Мета-хлорнитробензол	1,23	0,39	3,15

* Табл. 8 составлена Мартинсеном [158] для гомогенных условий нитрования. При нитровании в гетерогенных условиях температурный коэффициент скорости нитрования указанных в таблице веществ ниже, так как в этом случае процессом, определяющим скорость нитрования, будет процесс диффузии.

Нитрование, как правило, сопровождается окислением, скорость этой реакции изменяется с температурой примерно так же, как и скорость реакции нитрования. Однако у реакции окисления есть особенность, заключающаяся в том, что продукты окисления — окислы азота обычно ускоряют ее, и таким образом по мере их накопления скорость окисления будет прогрессивно расти.

Так как реакция нитрования экзотермична (количество выделяющегося тепла при вхождении одной нитрогруппы составляет 36,4—36,6 *ккал/моль* и, кроме того, выделяется теплота гидратации), то, с одной стороны, необходимо во многих случаях нитрования прибегать к внешнему охлаждению аппарата, с другой стороны, применять постепенное добавление нитрующей смеси к нитруемому соединению.

Для каждого соединения и определенного состава кислотной смеси существует оптимальная температура, выше которой окислительные процессы начинают протекать с большой скоростью, что приводит к снижению выхода получаемого вещества, а при сильном развитии их даже может явиться причиной вспышки или взрыва. По мере введения в молекулу углеводорода электроотрицательных заместителей (SO_3H; NO_2, Cl) соединения становятся более устойчивыми в отношении окислительных процессов (реакционная способность вещества снижается) и поэтому нитрование их можно проводить при более высокой температуре.

Наличие же в углеводороде электроположительных заместителей (CH_3, NH_2, C_6H_5) является причиной большей реакционной способности этих соединений, а следовательно, и легкой окисляемости их. Такие соединения не только нельзя нитровать при высокой температуре, но иногда даже с целью снижения их реакционной способности приходится предварительно вводить в молекулу электроотрицательный заместитель, например, SO_3H, а затем уже нитровать.

Как видно из сказанного выше, температурные условия реакции нитрования оказывают большое влияние на проведение и результат реакции нитрования и поэтому требуют тщательного контроля и регулировки.

Д. ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ НИТРОВАНИЕ

Выход продуктов нитрования составляет 90—95% от теоретического, а нередко бывает и значительно ниже. Это обусловливается тем, что реакция нитрования сопровождается и другими процессами, главным из которых является окисление, приводящее либо к образованию продуктов, сравнительно легко растворимых в отработанных кислотах и воде (вещества, содержащие группы COOH, OH), либо даже к образованию газообразных продуктов полного окисления.

Так, например, при нитровании толуола всегда образуются нитропроизводные бензойной кислоты и продукт деструкции бензольного ядра — тетранитрометан. При нитровании нафталина, кроме продуктов окисления, образуется также динитронафтол (от 0,5 до 3,5%) [178]. При нитровании бензола отмечено образование нитрофенолов и далее стифниновой кислоты (2, 4, 6-тринитрорезорцина) [179]. При нитровании сернокислой соли диметиланилина образуется также 2, 4, 6-тринитро-3-оксифенил-N-метилнитроамин.

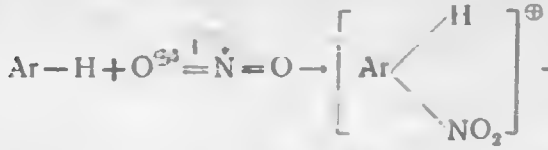
Механизм образования продуктов, содержащих группу OH, не вполне выяснен. Считают, что вступление в соединение оксигруппы происходит вначале в соответствии с обычными законами замещения с последующим нитрованием оксисоединения. Оксигруппа образуется путем взаимодействия с ароматическим соединением не азота нитрующего агента, а его кислорода по схеме [98, 178]

$$ArH + OHNO_2 \rightarrow ArOH + HNO_2.$$

Образующиеся оксисоединения могут подвергаться нитрованию, причем группа NO_2 направляется в орто-положение по отношению

к группе ОН. Количество побочных продуктов окисления возрастает по мере увеличения содержания серной кислоты в нитросмеси.

Окисление в нитрующей смеси, по А. И. Титову [98], может идти и через нитроний-катион. Так как в нитроний-катионе $O-\overset{\oplus}{N}-O$ электроны π-связи значительно смещены к катионоидному атому азота, то атомы кислорода должны также обладать сильно электрофильным характером. Поэтому атака $NO_2^{\oplus}$ на ароматическое ядро может происходить как атомами азота, так и атомами кислорода



Образующийся при этом арилнитрит переходит в фенол

$$Ar-O-N=O+H^{\oplus}\rightarrow ArOH+NO^{\oplus},$$

который нитрующей смесью превращается в полинитрофенол.

Образование оксисоединений может проходить и через стадию нитрозосоединения, получающегося из ароматического соединения при взаимодействии с ним нитрозил-катиона ($NO^{\oplus}$) или групп, его содержащих, например, нитрозилсерной кислоты ($O=N-OSO_3H$) или нитрозилнитратной формы двуокиси азота $O=N-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$ по схеме

$$ArH+O=N-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}\rightarrow ArNO+HNO_3.$$

Нитрозосоединения могут далее в условиях нитрования при взаимодействии с окисью азота переходить через диазосоединения в оксисоединения:

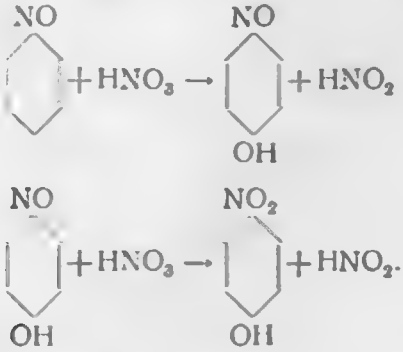
$$ArNO+2NO\rightarrow ArN=N\cdot NO_3;$$

$$ArN=N\cdot NO_3+H_2O\rightarrow ArOH+HNO_3+N_2;$$

$$ArNO+2NO\rightarrow ArN=N\cdot NO_3;$$

$$ArN=N\cdot NO_3+H_2O\rightarrow ArOH+HNO_3+N_2,$$

а при взаимодействии с азотной кислотой — образовать пара-нитрофенол:



Затем фенолы, а также пара-нитрофенолы нитруются до полинитросоединений [70, 71]. Таким образом, по воззрениям А. И. Титова,

вхождению оксигруппы в ядро способствует наличие в нитрующей смеси окислов азота.

Окислительные процессы часто бывают настолько значительными, что расход азотной кислоты на них нередко достигает 180—200% от теоретически необходимого для нитрования. Процесс окисления сопровождается образованием окислов азота, которые, как уже указывалось, взаимодействуют с нитруемым соединением, превращая его в нитрооксисоединение. Помимо этого, при нитровании ряда ароматических соединений окислы азота снижают скорость этой реакции [156], что вызывается двумя процессами: снижением концентрации серной кислоты

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

и снижением концентрации азотной кислоты

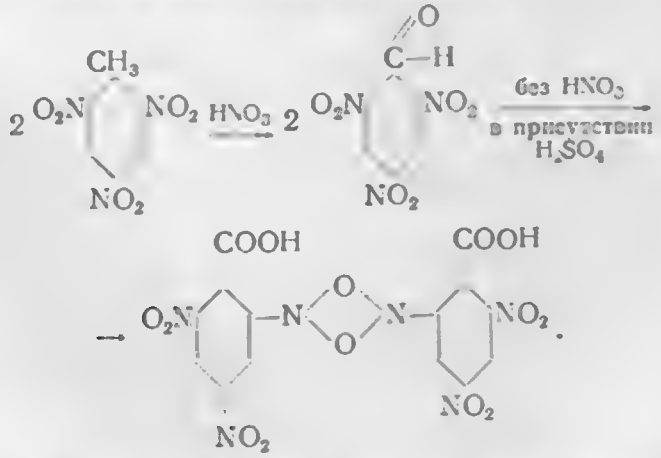
$$HNO_2 + HNO_3 \rightleftarrows 2NO_2 + H_2O.$$

В случае сильных окислительных процессов, в результате которых образуется значительное количество окислов азота, нитрование сильно замедляется этой побочной реакцией. Однако нитрование ароматических аминов и фенолов катализируется окислами азота, и таким образом побочная реакция (окисление), приводящая к образованию окислов азота, является в данном случае причиной положительного катализа.

Каталитическое действие азотистой кислоты объясняется [180] наличием реакции нитрозирования дающей нитрозосоединения, которые затем окисляются в нитросоединения. Нитрозирование вызвано нитрозил-катионом $NO^{\oplus}$ или N_2O_4, последние хотя менее активны, но их концентрация гораздо больше.

Нитрозил-катион является значительно менее слабым электрофильным реагентом, чем нитроний-катион $NO_2^{\oplus}$. По этой причине он способен атаковать только очень реакционноспособные ароматические соединения (такие как амины, фенолы, эфиры фенолов и т. п.) и поэтому нитрование только этих соединений катализируется азотистой кислотой.

В некоторых случаях при нитровании отмечено образование продуктов, содержащих нитрозогруппу. Так, при нитровании толуола до тринитротолуола имеет место образование димера динитро-нитрозобензойной кислоты. Считают, что указанное соединение получается вследствие окисления азотной кислотой метильной группы до альдегидной группы и в дальнейшем, при отсутствии азотной кислоты, окисления альдегидной группы до карбоксильной группы уже за счет нитрогруппы, входящей в состав указанной молекулы [181]



При нитровании ароматических углеводородов в некоторых условиях ведения этой реакции наблюдается потемнение всей массы, приво-

дящее иногда к появлению хлопьевидного черно-вишневого осадка. Интенсивность потемнения и последующего развития процесса в отдельных случаях далеко не одинаковы. Иногда процесс протекает очень бурно, реакционная масса начинает пениться, что нередко ведет к выбросу нитромассы из аппарата.

Образование побочного продукта черного цвета при нитровании бензола впервые описал Баттеге [57], который наблюдал появление его при нитровании окислами азота в среде серной кислоты, обратив внимание на темную достаточно устойчивую окраску отработанных кислот. Обесцвечивание наступало лишь при добавлении воды или азотной кислоты. Баттеге предположил, что окрашенный продукт является комплексом из бензола, нитрозилсерной и серной кислот:

$$X\,C_6H_6\ .\ .\ .\ Y\,NSO_5H\ .\ .\ .\ Z\,H_2SO_4.$$

Согласно работе Е. Ю. Орловой и С. С. Романовой [182] толуол в подобных условиях дает комплекс состава:

$$C_6H_5CH_3 \cdot 2ONOSO_3H \cdot 3H_2SO_4,$$

образованию которого способствует повышение концентрации кислотной смеси, повышение температуры, увеличение содержания окислов азота и уменьшение концентрации нитросоединения.

Образование комплекса проходит в две стадии: потемнение и далее при повышении температуры вспенивание, приводящее к появлению черного осадка, обычно смолообразного. Комплекс может быть разрушен азотной кислотой. Чем крепче кислотная смесь, тем легче проходит этот процесс. В слабой кислотной смеси комплекс не разрушается даже при большом избытке азотной кислоты. Следовательно, разрушение комплекса может быть проведено только нитрующей формой азотной кислоты. Таким образом, процесс разрушения комплекса азотной кислотой сводится к процессу нитрования углеводорода, связанного в комплекс.

Чтобы избежать образования комплекса при нитровании ароматического углеводорода серно-азотной кислотной смесью, необходимо исключить возможность соприкосновения углеводорода с отработанной кислотой, не содержащей азотную кислоту. Если подобные условия все же возникают и комплекс образуется, то необходимо немедленно принять меры для разрушения его. Работа Е. Ю. Орловой и С. С. Романовой показала, что разрушение комплекса толуола целесообразно проводить при температуре 40—50°. При этой температуре скорость разрушения комплекса выше скорости образования его. При потемнении нитромассы, пока не разрушен комплекс, нельзя допускать подъема температуры (в частности, для толуола — выше 65°), в противном случае начинается вспенивание, приводящее к образованию коричневого аморфного вещества. Особенно опасной в смысле возникновения комплекса является начальная стадия нитрования; в дальнейшем, по мере превращения углеводорода в нитросоединение, последнее препятствует образованию комплекса.

Комплексные соединения углеводородов с нитрозилсерной кислотой, как было указано выше, легко окисляются и осмоляются, особенно при повышенной температуре. На скорость окисления и осмоления углеводорода влияет строение его. Наиболее устойчивым является бензол, гомологи же его, имеющие электроположительные заместители, менее стойки и окисляются с большей скоростью.

Стойкость углеводорода тем меньше, чем больше заместителей такого рода в бензольном ядре. При одинаковом числе заместителей углеводород тем легче окисляется, чем длиннее цепь заместителей. Например, этилбензол окисляется легче, чем толуол.

При одинаковом числе заместителей скорость окисления зависит от относительного положения заместителей легче всего окисляются углеводороды с заместителями, находящимися в орто-положении друг к другу, труднее в пара-положении и наиболее стойкими оказываются мета-замещенные. Так, из трех ксилолов легче всего окисляется ортоксилол из триметилбензолов, легче всего окисляется псевдокумол, труднее — мезитилен.

Глава третья

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ

А. ФАКТОРЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Оптимальные условия технологических процессов определяются физико-химическими свойствами веществ, участвующих в различных стадиях химических превращений. Эти свойства кладут в основу выбора агрегатного состояния и соотношения реагентов, температуры, давления, продолжительности процесса, необходимости и возможности применения растворителей, катализаторов и др.

Технологические процессы синтеза ВВ проводят при различных температурных условиях и агрегатных состояниях реагентов. В большинстве случаев их проводят в жидкой среде (в одной жидкой фазе, в смеси двух жидких фаз, взаимодействием жидкости и газа или жидкости и измельченного твердого вещества), что облегчает выбор и упрощает конструкции аппаратов.

Основной процесс синтеза ВВ — нитрование сопровождается выделением значительного количества тепла вследствие экзотермичности протекающих при этом реакций: нитрования, гидратации и нередко окисления. Поэтому при обычном ведении процесса, если отсутствует теплоотвод, происходит повышение температуры реакционной массы до известного предела, затем, по мере снижения скорости реакции, разогрев уменьшается и температура начинает падать.

Так как нитрование проводят при определенном температурном режиме, обусловленном свойствами участвующих в процессе веществ, то этот режим поддерживают вначале, применяя охлаждение, а в конце — применяя подогрев реакционной массы. Нарушение температурного режима процесса может вызвать разложение нитропродукта, которое часто кончается вспышкой или взрывом. Вспышка или взрыв обычно являются следствием нарушения технологии и неумения вовремя определить причины скачкообразного подъема температуры.

Необходимо помнить, что взрывчатые вещества опасны только при определенных условиях. Задача технолога состоит в том, чтобы уметь предупредить возникновение таких условий на производстве.

Технологическое оформление процесса нитрования должно быть таким, чтобы обеспечивать максимальную производительность и эффективность, т. е. наибольший выход готового продукта при минимальных затратах сырья. Последнее в значительной степени определяется правильно построенным кислотооборотом. Одновременно должен быть выполнен еще ряд условий: достаточная безопасность процесса, предотвращение окислительных и других побочных процессов.

Аппаратурное оформление процесса, помимо сказанного, определяется также и агрегатным состоянием перерабатываемых материалов. Конструкции применяемых аппаратов должны быть простыми, связанными в компактные, легко управляемые установки.

Выполнение перечисленных условий позволяет создать производства, обеспечивающие высокую производительность труда и низкую себестоимость продукта.

Каждый способ производства полинитросоединений характеризуется: 1) числом стадий нитрования; 2) порядком слива компонентов; 3) характером кислотооборота; 4) цикличностью процесса.

§ 1. Стадийность процесса

Влияние заместителей бензольного ряда обусловливает изменение условий нитрования на разных стадиях этого процесса. По мере введения в соединение нитрогрупп из-за их тормозящего влияния на скорость нитрования приходится применять все более и более концентрированные кислотные смеси. Расход кислот на получение полинитросоединений в значительной степени зависит от числа стадий процесса.

Процесс нитрования может быть осуществлен в одну стадию, в две стадии — через мононитросоединение или через динитросоединение, в три стадии и в три стадии с подразделением последней еще на несколько этапов.

Нитрование в одну стадию например, для случая нитрования толуола идет по уравнению:

$$C_6H_5CH_3 + 3HNO_3 \rightarrow C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 3H_2O.$$

При этом вся отработанная кислота разбавляется тремя молекулами реакционной воды и для вступления третьей нитрогруппы в ядро должна иметь максимальную концентрацию. В связи с этим расход кислот получается наибольший, причем кислотную смесь приходится составлять из кислот наивысшей концентрации (олеум и концентрированная азотная кислота). В большом объеме концентрированной отработанной кислоты в растворе остается значительное количество тринитросоединения, что сильно снижает производительность установки.

Нитрование в две стадии через мононитросоединение:

$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 \rightarrow C_6H_3CH_3(NO_2) + 2H_2O;$$

$$C_6H_3CH_3(NO_2) + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + H_2O.$$

В этом способе при введении первой нитрогруппы пользуются слабой кислотной смесью, а крепкая кислотная смесь, удовлетворяющая требованиям введения третьей нитрогруппы, расходуется при введении последних двух нитрогрупп. Поэтому этот способ выгоднее первого.

Нитрование в две стадии через динитросоединение:

$$C_6H_5CH_3 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + 2H_2O,$$

$$C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + H_2O.$$

Этот способ выгоднее предыдущего, так как крепкая смесь расходуется только для введения третьей нитрогруппы, а введение двух первых нитрогрупп производят на более слабой кислотной смеси.

Нитрование в три стадии. При этом способе крепкая кислотная смесь расходуется на введение одной третьей нитрогруппы в ядро, менее крепкая — на введение второй нитрогруппы и совсем слабая — на введение первой нитрогруппы. Расход концентрированных кислот в этом случае еще меньше, чем при нитровании по способам, указанным выше.

Способ нитрования с разделением третьей стадии на несколько этапов (фаз). При этом способе расход

крепких кислот снижается еще больше. Расчленяя нитрование на несколько этапов, можно в первых из них применять кислотные смеси менее концентрированные, так как нитрование здесь будет идти при избытке нитруемого соединения. Лишь конечные этапы, по мере снижения действующей массы нитруемого соединения, потребуют более концентрированных кислотных смесей.

С увеличением числа стадий нитрования усложняется оборудование завода и увеличивается расход рабочей силы. Однако при рациональном оформлении технологического процесса и удачной конструкции аппаратов число этапов нитрования может быть значительно увеличено [183]. Разделение процесса на большее число этапов выгоднее производить в последней стадии (при введении третьей нитрогруппы), так как вследствие трудности этого процесса здесь требуется наиболее концентрированная кислотная смесь.

Степень нитрования в отдельных стадиях может быть различной. Процесс можно вести с соблюдением точных молекулярных отношений реагирующих компонентов и без соблюдения точных молекулярных отношений реагирующих компонентов. В первом случае, например, при введении первой нитрогруппы весь углеводород нитруется до мононитросоединения, при введении второй — до динитросоединения и при введении третьей — до тринитросоединения. Такое построение процесса позволяет легко осуществлять контроль полупродуктов, например, сразу же обнаруживается брак и т. д., а при ведении нитрации в разных зданиях четко разделяется назначение каждого здания; получаемый нитропродукт имеет определенные свойства (физико-химические константы и характеристику).

Во втором случае, например, при введении первой нитрогруппы в первой стадии толуол нитруется только на 50% до мононитротолуола с целью максимального использования азотной кислоты из отработанной кислоты. Во второй стадии процесс ведут так, чтобы полученный нитропродукт был жидким при температуре 30—35°, что достигается при смесях нитропродукта с содержанием 50—75% динитротолуола и соответственно 25—50% мононитротолуола. Жидкий нитропродукт легче отделяется от отработанной кислоты и затем его уже нитруют до тринитротолуола.

§ 2. Порядок слива компонентов

При каждом из перечисленных выше способов нитрования порядок подачи компонентов может быть различным: слив кислотной смеси в нитруемое соединение («прямой» слив), слив нитруемого соединения в кислотную смесь («обратный» слив), одновременный слив компонентов. Первые два способа слива компонентов приемлемы только в периодическом процессе, третий — в непрерывном.

Порядок слива компонентов оказывает значительное влияние как на ход, так и на результат нитрования. Рассмотрим это на примере нитрования ароматических углеводородов мононитросоединений.

При «прямом» сливе компонентов в аппарат сразу заливают все количество углеводорода, предназначенное для нитрования в одну операцию, и затем постепенно сливают кислотную смесь. Особенностью этого порядка смешения компонентов является наличие во время нитрования избытка нитруемого углеводорода. При таком порядке слива компонентов скорость процесса нитрования вначале низкая из-за медленного слива кислотной смеси, и, следовательно, низкого содержания азотной кислоты в ванне. Последнее обстоятельство может также привести к возникновению побочной реакции между нитруемым соедине-

нием (если это соединение не содержит нитрогруппы в ядре) и нитрозилсерной кислотой, в результате чего образуется комплекс Баттеге [57]

$$(C_6H_6)\,n\,(NHSO_5)\,n_1 \cdot (H_2SO_4)\,n_2.$$

Такие соединения легко окисляются и осмоляются, особенно при повышенной температуре, поэтому при прямом способе смешения компонентов процесс нужно вести при низких температурах.

Как указано выше (стр. 52—54 [182]), образованию комплекса способствует повышение концентрации кислотной смеси, повышение температуры и увеличение содержания нитрозилсерной кислоты. Последнее обстоятельство является большим препятствием для использования при прямом сливе компонентов нитрующей смеси, составленной из отработанной кислоты, так как отработанные кислоты почти всегда содержат нитрозилсерную кислоту.

При «прямом» сливе компонентов невыгодно используется охлаждающая поверхность аппарата, так как объем углеводорода обычно в два-три раза меньше объема кислотной смеси.

Единственным преимуществом прямого слива компонентов, обусловленным наличием в аппарате избытка нитруемого соединения является возможность получения чистого мононитросоединения без примеси динитросоединения и максимальное использование азотной кислоты для образования нитросоединения [185]. При синтезе же полинитросоединений мононитросоединение является промежуточным продуктом дальнейшего нитрования и поэтому нет необходимости получать его в чистом виде.

В случае «обратного» слива компонентов в аппарат заливают всю кислотную смесь и затем к ней постепенно, по мере хода нитрования, приливают нитруемый углеводород. Особенностью этого способа является наличие в течение почти всего процесса нитрования избытка азотной кислоты. При таких условиях нитрования комплекс не образуется, так как углеводород при соприкосновении с кислотной смесью тотчас же превращается в менее реакционноспособное нитросоединение, которое не осмоляется и не окисляется. При «обратном» сливе легко установить конец слива компонентов: пока азотная кислота имеется в смеси, смесь окрашена в светло-желтый цвет, после израсходования азотной кислоты реакционная масса сразу темнеет вследствие образования окрашенного комплекса. При «обратном сливе» более благоприятны тепловые условия процесса.

Особенностью этого процесса является образование в начале нитрования динитросоединения (до 10%) вследствие того, что применяется крепкая кислотная смесь с большим количеством азотной кислоты. В тех случаях, когда мононитросоединение является промежуточным продуктом при получении ди- и тринитросоединений, частичное нитрование до дипродукта в первой фазе является даже выгодным, так как оно сокращает расход более крепких кислот на второй стадии нитрования.

Значительно ровнее идет процесс при одновременном сливе компонентов, обычно применяемом при непрерывном процессе. Реагирующие компоненты сливаются в аппарат, заполненный отработанной кислотой. Емкость аппарата должна обеспечивать время пребывания компонентов, необходимое для завершения реакции. В таких условиях нет излишнего избытка одного из компонентов, поэтому побочные реакции сводятся к минимуму, а некоторые даже отсутствуют (например, такие, как образование комплекса или образование динитросоединения).

§ 3. Кислотооборот

При нитровании серно-азотной кислотной смесью серная кислота в процессе нитрования не расходуется, а лишь разбавляется водой и выходит из производства в виде так называемой отработанной кислоты. В целях экономии серной кислоты при многостадийном производстве полинитросоединений используют отработанные кислоты от высших стадий нитрования для приготовления из них кислотных смесей для низших стадий нитрования. Например, отработанная кислота от третьей стадии идет частично или полностью на приготовление кислотной смеси для второй стадии, отработанная кислота второй стадии идет на приготовление кислотной смеси первой стадии.

Такое использование отработанных кислот от высших стадий нитрования для составления кислотных смесей низших стадий нитрования называется *кислотооборотом*. Рациональный кислотооборот обеспечивает минимальные расходные коэффициенты кислот при большом выходе и высоком качестве продукта. Так как для высшей степени нитрования требуются более крепкие кислоты чем для низшей, то ясно, что отработанная кислота от высшей стадии нитрования может поступать на приготовление смеси для более низшей. Таким образом, в непрерывном процессе нитрования рационален противоток между продуктом и кислотой.

По характеру кислотооборота способы производства нитросоединений могут быть следующими: *без применения кислотооборота, с неполным кислотооборотом и с полным кислотооборотом.*

С изложенной выше точки зрения способ без применения кислотооборота рационален только в производстве, где нет необходимости дробить процесс на несколько стадий. В многостадийном способе (например, при трехстадийном нитровании толуола) кислотооборот отсутствовал лишь в ранний период развития этого производства, при этом кислотные смеси для каждой стадии нитрования готовили из свежих кислот, а отработанные кислоты выбрасывали.

Способ с неполным кислотооборотом сохранился до настоящего времени в двухстадийном способе нитрования ксилола до тринитроксилола.

Полный кислотооборот, где отработанные кислоты от высших стадий нитрования полностью используются для составления кислотных смесей низших стадий, наиболее выгоден. При этом способе, помимо уменьшения общего расхода серной кислоты, уменьшается также и расход азотной кислоты вследствие более полного ее использования. Облегчается регенерация отработанной кислоты при денитрации, так как она получается в виде наиболее слабой отработанной кислоты от первой стадии нитрования с содержанием 60—70% H_2SO_4 и незначительного количества нитросоединений. Извлечение же азотной кислоты и разложение нитрозилсерной кислоты при денитрации происходит тем легче, чем слабее серная кислота, в которой они растворены.

В случае «прямого» слива кислотной смеси к нитруемому соединению применение кислотооборота допустимо лишь при условии тщательной очистки от растворенных нитропродуктов отработанной кислоты, идущей на составление кислотной смеси. Последнее осуществляется охлаждением отработанной кислоты и длительным отстаиванием ее (до 20 дней). В противном случае наблюдаются повышенные процессы окисления и осмоления.

Иначе идет процесс при «обратном» сливе. В этом случае всегда имеется избыток азотной кислоты и приливаемый углеводород сразу же превращается в нитросоединение, не взаимодействующее с органическими примесями, присутствующими в кислотной смеси. Следовательно, при обратном сливе не обязательно охлаждать и отстаивать отработан-

ные кислоты, идущие на приготовление кислотных смесей. По этому отработанные кислоты из сепаратора сразу направляют в нитратор низшей стадии, смешивают их с азотной кислотой и, получив таким образом кислотную смесь, начинают нитрование. Такой кислотооборот называется горячим. Преимущества его следующие:

1) отпадает необходимость предварительного длительного отстаивания отработанных кислот, требующего большого количества емкостей,

2) отпадает необходимость в специальных аппаратах для смешивания кислот;

3) кислотное хозяйство завода становится проще и компактнее при одновременном значительном сокращении количества рабочих.

Наиболее желательным является такой замкнутый кислотооборот, когда отработанная кислота, выходящая из цеха нитрования, после денитрации и концентрирования полностью возвращается снова на нитрование. При таком кислотообороте серная кислота, необходимая в качестве среды для реакции, используется в производстве в замкнутом цикле и к ней добавляется лишь небольшое количество свежей серной кислоты для восполнения потерь.

§ 4. Цикличность процесса

По цикличности процесса различают *периодические процессы нитрования* (с коротким циклом) и *непрерывные процессы нитрования* (с длинным циклом, обычно прерываемым лишь при необходимости ремонта аппаратуры, исправления нарушений процесса и другим причинам).

Периодический процесс характеризуется единством места протекания отдельных стадий его и неустановившимся состоянием во времени. Осуществляется он в аппаратах периодического действия. При периодическом процессе конечный продукт выгружается из аппарата через определенные промежутки времени. После разгрузки аппарата в него опять загружаются исходные компоненты и производственный цикл повторяется.

Непрерывный процесс характеризуется единством времени протекания всех стадий его, установившимся состоянием и непрерывной выгрузкой конечного продукта. Осуществляется он в аппаратах непрерывного действия. Более совершенными являются непрерывные процессы нитрования. Как правило, они значительно безопаснее, легко могут быть автоматизированы, требуют меньшей затраты рабочей силы, наиболее производительны и экономичны.

Отрицательной стороной нитрования в аппаратах непрерывного действия является то, что реакция идет на кислотной смеси наименьшей активности (нитромасса, находящаяся в аппарате, практически представляет собой отработанную кислоту), вследствие чего скорость реакции мала, однако это в свою очередь предотвращает самопроизвольный разогрев массы. Нередко, чтобы достичь высокой производительности реактора, компенсируют снижение скорости нитрования (вследствие низкой концентрации нитрующей ванны) осуществлением процесса при высокой температуре. Последнее обстоятельство не всегда благоприятно отражается на выходе (потери за счет окисления), а также и на качестве продукта (например, при нитровании толуола увеличивается выход метанитротолуола).

В установках непрерывного действия, как правило, более сложна организация ремонта аппаратов. При ремонте одного аппарата, часто приходится останавливать и другие аппараты, связанные в единую систему непрерывной установки. Следовательно, при эксплуатации установок непрерывного действия требуется хорошая организация ремонтной службы. При недостаточном контроле в непрерывном процессе воз-

можно получение некондиционного продукта, который не всегда можно исправить.

Указанные выше соображения необходимо учитывать при решении вопроса о цикличности процесса нитрования того или иного продукта, так как, несмотря на принципиальную целесообразность непрерывного процесса, не исключена возможность, что периодический процесс окажется более целесообразным. Периодические процессы применяются главным образом на установках сравнительно небольшой производительности и там, где еще не найдены целесообразные решения для проведения процессов в непрерывнодействующей аппаратуре. Таким образом, периодический процесс во всех случаях надо рассматривать как переходный этап к непрерывному процессу.

Установка аппаратуры непрерывного действия создает материально-техническую базу повышения производительности труда, снижения себестоимости продукта. Однако высшая техника может дать максимальный экономический эффект только при правильном, рациональном и квалифицированном ее использовании.

Б. КИСЛОТНЫЕ СМЕСИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ

§ 1. Практическая характеристика кислотных смесей

Нитрование большинства ароматических углеводородов производят серно-азотными кислотными смесями. Соотношение между серной и азотной кислотами в кислотной смеси берут таким, чтобы азотная кислота была полностью израсходована на нитрование.

Во второй главе показано, что нитрующая активность серно-азотной кислотной смеси определяется соотношением между серной кислотой и водой. В кислотной смеси это соотношение по мере расхода азотной кислоты на нитрование меняется, так как на каждую молекулу израсходованной азотной кислоты выделяется молекула воды. Вместе с этим меняется и нитрующая активность кислотной смеси. Способность кислотной смеси полностью отдать содержащуюся в ней азотную кислоту на нитрование ароматического соединения будет определяться соотношением серной кислоты и воды в отработанной кислоте. Это соотношение принято называть *показателем дегидратации* (ПД).

$$\text{ПД} = \frac{\text{Количество } H_2SO_4 \text{ в кислотной смеси (\%)}}{\text{Количество } H_2O, \text{ выделяющейся при нитрации, плюс количество } H_2O, \text{ содержащейся в исходной кислотной смеси (\%)}}$$

Величина показателя дегидратации кислотной смеси устанавливается экспериментальным путем.

Толлинс и Грогинс [146] характеризуют кислотные смеси несколько видоизмененным показателем дегидратации, названным коэффициентом водоотнятия серной кислоты (DVS), рассчитывая его по формуле

$$\text{DVS} = \frac{S}{\frac{N}{N_r}(W \cdot W_p)},$$

включающей коэффициент расхода азотной кислоты на нитрование.

В этой формуле N_r — коэффициент азота, равный произведению веса нитруемого материала на вес потребной для нитрования азотной кислоты; S, N и W — процентное содержание H_2SO_4, HNO_3 и H_2O в исходной кислотной смеси, а W_p — количество воды, выделяемое при нитровании. Они считают, что при данной температуре, для данного N_r выход продукта является функцией DVS.

Значительно менее громоздко, более точно и вместе с тем, на наш взгляд, более наглядно дает представление о нитрующей способности

смеси, характеристика ее по фактору нитрующей активности, предложенная Н. А. Холево [127].

Серная кислота, входящая в состав кислотной смеси, в процессе нитрования не расходуется, а лишь изменяется ее концентрация по мере расхода азотной кислоты на нитрование. Так как при использовании на нитрование азотной кислоты выделяется эквимолекулярное количество воды, то в случае характеристики состава кислотной смеси в молекулярных процентах концентрация серной кислоты будет постоянной.

Та же зависимость, выраженная в весовых процентах, по Н. А. Холево, будет следующей:

$$S_1 = S_c \frac{140 - N}{140 - N_c},$$

где S_1 и N_1 — концентрации серной и азотной кислот в кислотной смеси, в весовых процентах, по отношению к общему весу $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O$, а S и N — концентрации тех же компонентов в середине или в конце нитрования. Если в этом выражении N_1 приравнять нулю, то S_1 примет некоторое определенное значение, названное Н. А. Холево предельным фактором нитрующей активности кислотной смеси. Фактор, обозначаемый ф. н. а., может быть подсчитан по формуле

$$\text{ф. н. а.} = S_c \frac{140}{140 - N_c}.$$

Фактор активности выражает концентрацию серной кислоты при условии полного использования азотной кислоты в процессе нитрования. Его формула получена следующим образом.

Вес отработанной кислоты после полного расхода HNO_3 на нитрование состав ляет

$$100 - N_c + \frac{18}{63} N_c = 100 - 0{,}714 N_c,$$

где 100 — вес кислотной смеси, $\frac{18}{63} N_c$ — вес воды, выделенной при нитровании, 18 и 63 молекулярные веса воды и азотной кислоты соответственно.

Концентрация H_2SO_4 в отработанной кислоте, или

$$\text{ф. н. а.} = \frac{S_c \cdot 100}{100 - 0{,}714N} = \frac{140 \cdot S_c}{140 - N_c}.$$

По этой формуле можно подсчитать предельную нитрующую активность кислотной смеси только в том случае, если она не содержит окислов азота. При использовании отработанной кислоты на приготовление кислотной смеси в ней, как правило, будут содержаться окислы азота. Окислы азота вступают в соединение с серной кислотой, связывая ее в нитрозилсерную кислоту, с выделением воды:

$$\underset{2 \cdot 98}{2H_2SO_4} + \underset{76}{N_2O_3} \rightarrow \underset{2 \cdot 127}{2HNSO_5} + \underset{18}{H_2O}.$$

При взаимодействии одной весовой части N_2O_3 свяжется H_2SO_4

$$\frac{2 \cdot 98}{76} = 2{,}58 \text{ вес. ч.},$$

выделится H_2O

$$\frac{18}{76} = 0{,}24 \text{ вес. ч.},$$

и $HNSO_5$

$$\frac{2 \cdot 127}{76} = 3{,}34 \text{ вес. ч.}$$

При расчете фактора нитрующей активности нужно исходить из активного состава смеси, т. е. состава за вычетом балласта.

При этом формула для расчета ф. н. а. будет следующей:

$$\text{ф. н. а.} = \frac{100(S_c - 2{,}58a)}{100 - 3{,}34a + 0{,}24a - 0{,}714N_c} = \frac{100(S_c - 2{,}58a)}{100 - 3{,}10a - 0{,}714N_c},$$

где a — содержание N_2O_3 в кислотной смеси в процентах.

Последнюю формулу можно применять в производстве для подсчета по результатам анализа ф. н. а. в отработанной кислоте. В отработанной кислоте обычно содержится растворенный нитропродукт, содержание которого учитывают при расчете ф. н. а. и формула в этом случае имеет вид:

$$\text{ф. н. а.} = \frac{100(S_c - 2{,}58a)}{100 - 3{,}34a + 0{,}24a - 0{,}714N - b},$$

где b — содержание нитропродукта в отработанной кислоте в %.

Таким образом, фактор нитрующей активности для исходной кислотной смеси и для отработанной кислоты, полученной после использования этой смеси, одинаков лишь в том случае, если при нитровании не шли окислительные процессы. Если при нитровании окислительные процессы имели место, то часть серной кислоты будет связана выделяющимися при этом окислами азота в нитрозилсерную кислоту, что снизит значение фактора нитрующей активности отработанной кислоты.

В отношении активности кислотных смесей справедливо следующее: 1) из двух или нескольких смесей, имеющих одинаковый фактор активности (ф. н. а.), вначале будет наиболее активной та, у которой концентрация азотной кислоты больше, 2) из кислотных смесей, имеющих одинаковую концентрацию азотной кислоты наиболее активной будет та, у которой фактор активности наибольший.

Характеристика кислотных смесей по фактору нитрующей активности, предложенная Н. А. Хованем, оказалась очень благоприятной для развития производства ряда полинитросоединений в первую очередь тротила. Она показала возможность применения для нитрования кислотных смесей различного состава при условии сохранения одинакового ф. н. а. Это в свою очередь разрешило вопрос использования отработанных кислот для приготовления кислотных смесей.

§ 2. Расход кислот для нитрования

Количество азотной кислоты, идущей для составления нитрующей смеси, определяется теоретической потребностью ее на нитрование по стехиометрическому уравнению реакции

$$ArH + X\,HNO_3 \rightarrow Ar(NO_2)_X + X\,H_2O.$$

К найденному таким образом количеству азотной кислоты добавляют еще определенную часть ее, необходимую для покрытия расхода азотной кислоты на окисление, на потери от испарения и остаток в отработанной кислоте. Этот избыток обычно определяют для каждого конкретного случая опытным путем.

Иначе обстоит дело с определением расхода серной кислоты, необходимой для нитрования. Эта задача облегчается если известен предельный фактор нитрующей активности, необходимый для получения

определенной степени нитрования исходного соединения. В табл. 9 приведены применяемые в практике значения ф. н. а. и практический расход азотной кислоты в процентах к теоретическому количеству, необходимому для нитрования наиболее важных ароматических соединений.

Таблица 9

Нитруемое вещество	ф. н. а.	Расход HNO_3 на нитрование в % к теоретически потребному
Бензол до мононитробензола	70	103—105
Мононитробензол до динитробензола	88	110—115
Толуол до мононитротолуола	70	103—105
Мононитротолуол до динитротолуола	82	110—115
Динитротолуол до тринитротолуола: при трехстадийном способе	93	160—200
при многостадийном способе	87	170—180
Ксилол до динитроксилола	72	110—115
Динитроксилол до тринитроксилола	90	150—160
Нафталин до мононитронафталина	61	103—105
Мононитронафталин до динитронафталина	72	130—140

Применение кислотных смесей, отработанная кислота которых будет иметь ф. н. а. выше необходимого для нитрования данного вещества, невыгодно с точки зрения экономии серной кислоты. Применение кислотных смесей с малым ф. н. а. приводит к неполному использованию в этой смеси азотной кислоты. Зная ф. н. а., нетрудно для каждого конкретного случая определить количество серной кислоты, необходимое для осуществления процесса нитрования.

Обозначим через G_N — количество (*кг*) азотной кислоты с концентрацией N (%) HNO_3 и через G_S — количество (*кг*) серной кислоты с концентрацией S (%) H_2SO_4, необходимые на нитрование.

В состав отработанной кислоты, полученной после нитрования, войдут: вся серная кислота (G_S), вода, находившаяся в азотной кислоте

$$\left(G_N - G_N \frac{N}{100} = \frac{G_N (100 - N)}{100}\right),$$

и вода, выделившаяся в процессе нитрования. Количество последней рассчитывают из стехиометрического уравнения реакции нитрования

$$\underset{}{ArH} + \underset{63}{HNO_3} \rightarrow Ar(NO_2) + \underset{18}{H_2O}.$$

Оно будет равно

$$\frac{G_N \cdot N \cdot 18}{63 \cdot 100} = 0{,}286 G_N \frac{N}{100}.$$

Таким образом, вес отработанной кислоты выразится как сумма

$$G_S + \frac{G_N (100 - N)}{100} + \frac{0{,}286 G_N \cdot N}{100} = G_S + G_N \frac{(100 - 0{,}714N)}{100}.$$

Количество же H_2SO_4 в отработанной кислоте, в процентах (ф. н. а), выразится как отношение количества моногидрата серной кислоты, взятой на нитрование ($G_S\frac{S}{100}$), к количеству отработанной кислоты:

$$\text{ф. н. а.} = \frac{G_S \cdot S \cdot 100}{100 \cdot G_S + G_N (100 - 0{,}714N)} [\%],$$

откуда

$$G_S = \frac{\text{ф. н. а.}\ G_N (100 - 0{,}714N)}{(S - \text{ф. н. а.})\,100}$$

или

$$G_S = \frac{G_N \cdot \text{ф. н. а.}}{140} \cdot \left(\frac{140 - N}{S - \text{ф. н. а.}}\right).$$

Пользуясь данной формулой, можно легко подсчитать количество серной кислоты, необходимой для составления смеси

Из формулы видно, что расход серной кислоты в значительной степени определяется разностью между концентрацией H_2SO_4 в применяемой для нитрования серной кислоте (S) и концентрацией H_2SO_4 в отработанной кислоте (ф. н. а.). Вследствие больших значений ф. н. а., особенно при нитровании динитросоединений, необходимо использовать для составления кислотной смеси серную кислоту максимальной концентрации (нередко содержащую свободный SO_3). Однако даже и при этом условии расход серной кислоты получается значительным, часто в несколько раз больше расхода азотной кислоты.

Из формулы также видно, что состав кислотной смеси может значительно меняться в зависимости от концентрации исходных кислот, примененных для составления смеси. При максимальной концентрации исходных кислот расход серной кислоты будет минимальным, а процентное содержание азотной кислоты в кислотной смеси — наибольшим. Наоборот, при слабых исходных кислотах концентрация азотной кислоты в кислотных смесях будет наименьшей. У таких кислотных смесей одинаковой будет только предельная нитрующая активность, нитрующая же активность исходного состава будет различной.

Исходная нитрующая активность у кислот с большим содержанием азотной кислоты будет больше и, следовательно, больше будет и скорость нитрования этими кислотами в начале процесса. Это имеет значение только для периодического процесса в случае слива нитруемого соединения в кислотную смесь. Нитрование в аппаратах непрерывного действия, как правило (особенно для легко нитруемых соединений), фактически проходит на кислотных смесях, близких к предельному составу. При непрерывном нитровании в нитратор одновременно дозируются кислотная смесь и нитруемое соединение часто со скоростью, близкой к скорости их взаимодействия. При таких условиях нитратор заполнен нитромассой, состоящей из нитропродукта и нитрующей смеси, по составу близкой к отработанной кислоте. Следовательно, для непрерывных процессов характеристика кислотных смесей по предельной нитрующей активности ф. н. а. будет наиболее правильной.

Из сказанного видно, что при непрерывных процессах применение кислотных смесей, составленных из слабых кислот, вместо смесей, составленных из крепких, существенным образом не отражается на изменении скорости нитрования. В то же время, составление кислотных смесей из слабых исходных кислот часто бывает экономически выгодно. Оно позволяет, например, при многостадийном нитровании использовать отработанные кислоты от высших стадий нитрования для приготовления кислотных смесей для низших стадий нитрования.

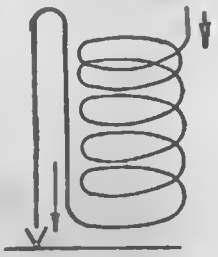
Нитрование является главной стадией производства взрывчатых веществ класса нитропроизводных. Оно включает два основных процесса: собственно нитрование и отделение полученного нитропродукта от отработанной кислоты. Ниже мы рассмотрим требования, предъявляемые к конструкциям основных аппаратов для этих процессов.

§ 1. Нитраторы

Реакция нитрования осуществляется в аппаратах, называемых нитраторами. Конструкции этих аппаратов весьма разнообразны, однако все они должны удовлетворять определенным требованиям, определяемым характером протекающей реакции.

Конструкция нитратора должна быть достаточно простой, доступной для осмотра и удобной для обслуживания. Это особенно важно для тех аппаратов, в которых получаемое нитросоединение в неочищенном виде обладает недостаточной стойкостью. Длительное пребывание такого продукта в местах аппарата, недоступных для осмотра и очистки, может привести к разложению продукта и аварии.

Нитратор, в котором получают нитросоединение, обладающее взрывчатыми свойствами, должен иметь спускной сток достаточно большого сечения для соединения с аварийным резервуаром. Сечение стока должно быть таким, чтобы содержимое аппарата могло быть спущено в аварийный чан за короткое время.



Фиг. 5. Схема охлаждающего змеевика нитратора (направление движения воды в змеевике)

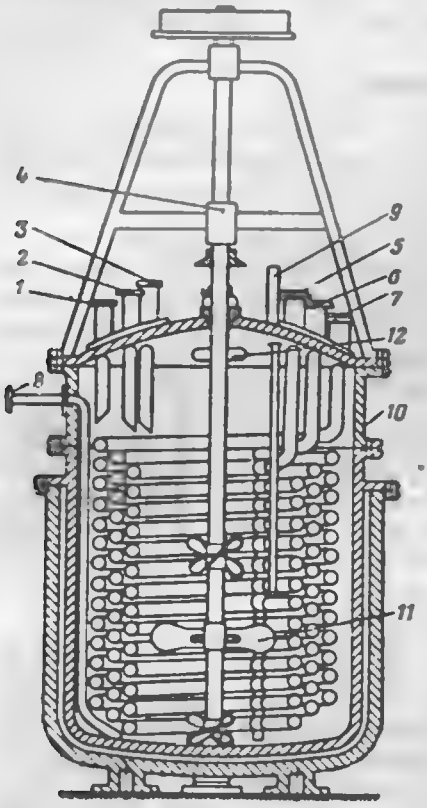
Для поддержания необходимого теплового режима нитратор должен обладать достаточной поверхностью теплообмена, что обычно достигается применением змеевиков. Змеевики — наиболее уязвимая часть аппарата, они сравнительно легко выходят из строя вследствие коррозии. Попадание воды из змеевика в нитромассу может привести к аварии из-за сильного температурного скачка вследствие разогрева содержимого за счет теплоты гидратации и вскипания или в лучшем случае к выбросу нитромассы из аппарата. Нередко течь змеевика бывает причиной пожара и даже взрыва.

Во избежание аварии змеевики периодически осматривают. Желательно подачу воды в змеевики производить путем подсоса. Последнее может быть достигнуто, например, размещением трубы, отводящей воду, значительно ниже уровня змеевика (фиг. 5). Если при таком устройстве спускной линии в змеевике образуется отверстие, то вначале происходит лишь засасывание нитромассы в змеевик. При аварии происходит выделение окислов азота из воронки, принимающей отходящую из змеевика воду. Значительно более надежным будет пропуск охлаждающей воды через змеевик с помощью вакуума или центробежного насоса.

Нередко вследствие большой скорости нитрования некоторых соединений и, следовательно, значительного количества тепла, выделяющегося при этом в единицу времени, производительность нитратора зависит от его теплотехнических данных. Производительность нитраторов при этом пропорциональна количеству тепла, которое может быть отведено от реакционной массы в единицу времени. В данном случае желательно иметь такую конструкцию нитраторов, которая бы отвечала наибольшей поверхности охлаждения.

Иногда идут также на создание дополнительных элементов поверхности охлаждения, кроме тех, что имеется внутри аппарата (например,

в виде змеевиков и рубашки) Такими дополнительными поверхностями могут быть выносные холодильники или трубчатки. Для усиления теплоотвода нередко охлаждение ведут специальными рассолами охлажденными до низкой температуры. Последнее является, по-видимому, более целесообразным чем дополнительная поверхность охлаждения, и чаще практикуется в производстве взрывчатых веществ.



Фиг 6 Нитратор периодического действия.

1, [illegible] входные штуцеры трубопроводов для компонентов, 4—подшипник вала мешалки 5 [illegible] 7—входные штуцеры водяного охлаждения, 8—переточный штуцер 9—термометр, 10—корпус, 11—пропеллер мешалки 12—люк.

Для быстрого соприкосновения подаваемых в аппарат компонентов необходимо интенсивное перемешивание. Для этой цели нитраторы снабжают пропеллерными или турбинными мешалками. Можно применять и другие способы перемешивания. Перемешивание при нитровании необходимо также для более интенсивного и равномерного отвода тепла от всей нитромассы, находящейся в аппарате В аппарате не должно быть зон застоя, так как в них может происходить местный перегрев нитромассы вследствие недостаточного теплоотвода. Такой перегрев может привести к резкому увеличению скорости основной и побочных реакций, что является весьма опасным. Интенсивное перемешивание при нитровании в гетерогенной среде способствует также повышению скорости процесса.

Материал для нитратора подбирают в зависимости от свойств находящихся в нем реагентов При нитровании ароматических углеводородов серно-азотными кислотными смесями высокой концентрации, содержащими не более 20—25% воды, нитратор может быть изготовлен из чугуна или обычной стали. В случае применения для нитрования серно-азотных кислотных смесей более низкой концентрации или чистой азотной кислоты, или ее смесей с уксусной кислотой (например, при получении гексогена) нитратор делают из специальной нержавеющей стали или другого кислотоупорного материала.

Для наблюдения за температурным режимом нитратор снабжают термометром Нитратор должен иметь устройство для отсоса выделяющихся при нитровании газов и паров.

Как видно из фиг. 6, нитратор снабжен змеевиком и рубашкой Змеевик в данном случае предназначен для подачи воды с целью охлаждения, а рубашка — для подачи пара при необходимости подогрева Подогрев нитромассы бывает иногда необходим в конце процесса нитрования, когда теплота реакции недостаточна для поддержания необходимой температуры вследствие малых концентраций реагирующих компонентов Пар может быть подан и в змеевик, что дает возможность обойтись без рубашки, которая затрудняет осмотр корпуса снаружи

На станине в подшипниках подвешена пропеллерная мешалка Вал мешалки снабжен маслоуловителем во избежание попадания масла в нитратор, что может привести к загоранию, если нитромасса содержит

высококонцентрированные кислоты. В крышке вал мешалки проходит через гидравлический затвор, заполненный купоросным маслом. Смотровой люк в крышке аппарата также имеет гидравлический затвор, заливаемый купоросным маслом. Свободно лежащий люк обеспечивает условие безопасности работы нитратора. При возникновении или усилении в нитраторе окислительных процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, повышение давления в нем вследствие накопления этих продуктов под крышкой аппарата будет исключено, так как при этом газообразные продукты сбросят крышку люка, что поможет предотвратить аварию, особенно при загорании нитропродукта в аппарате.

§ 2. Аппараты для отделения нитропродуктов от отработанных кислот

После нитрования полученный нитропродукт должен быть отделен от отработанной кислоты. Конструкции аппаратов, предназначенных для этих целей, весьма разнообразны. Принципиальное различие этих конструкций определяется агрегатным состоянием разделяемых компонентов. Если нитропродукт жидкий и имеет удельный вес, отличный от отработанной кислоты, то отделение его от отработанной кислоты может быть осуществлено путем отстаивания. Если нитропродукт твердый, то отработанную кислоту отделяют фильтрованием или отжимом.

Разделение продуктов путем отстаивания производят в сепараторах различной конструкции. Эти аппараты должны обеспечивать хорошую сепарацию с максимальной скоростью. Увеличению скорости сепарации способствует уменьшение толщины слоев, повышение температуры сепарируемой массы и др. Скорость сепарации сильно зависит от конструкции сепаратора. В некоторых сепараторах внутри делают полки для уменьшения толщины слоев. Применяются также сепараторы с использованием центробежной силы.

Твердый нитропродукт отделяют от отработанной кислоты путем фильтрования на воронках или отжима на центрифугах, на вакуумных или друкфильтрах. При выборе того или иного типа аппарата учитывают также требования техники безопасности. Например, высокочувствительные взрывчатые вещества отделять от отработанной кислоты на центрифугах нельзя. Применение друкфильтров опасно, если вещества обладают в неочищенном состоянии пониженной стойкостью (например, тэн). Загорание таких веществ под давлением может привести к взрыву.

Г. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ

Контроль производства для химической промышленности в целом и для производства взрывчатых веществ в частности имеет решающее значение. Правильное проведение технологического процесса обеспечивает безопасность производства, гарантирует требуемое качество получаемых продуктов и позволяет снизить расход сырья и энергии.

При контроле процесса нитрования большое значение имеет наблюдение за температурой, так как температура является основным фактором, определяющим выход продукта и, что особенно важно, безопасность процесса. Важным является наблюдение и контроль за состоянием среды, в которой проходит реакция. Одним из важнейших проявлений правильного течения процесса является характеристика полупродуктов и продуктов производства: удельный вес, температура затвердевания или плавления их.

В последнее время особое внимание уделяется вопросу автоматического контроля производства. Наряду с этим поставлена и задача автоматического управления. Это особенно актуально и важно для взрывоопасных и вредных производств, каким является производство

взрывчатых веществ. Автоматическое регулирование процесса обеспечивает работу аппаратов в оптимальных условиях, что приводит к увеличению производительности аппаратуры, повышению качества продукта и снижению расходных коэффициентов.

При автоматизации производства взрывчатых веществ и выборе соответствующих контролирующих приборов необходимо учитывать взрывоопасность производства и коррозионную способность реагентов. Кроме того, такие основные процессы (к тому же наиболее нуждающиеся в автоматизации), как нитрование, являются для контроля довольно сложными, поскольку они включают, помимо наблюдения за температурой, определение составов кислотной смеси и нитруемого продукта. Поэтому первым шагом в направлении полной автоматизации должна быть автоматизация отдельных процессов, создающая предпосылки для общей автоматизации. По-видимому, наиболее просто будет решаться вопрос автоматического контроля и регулирования температуры.

Ряд литературных данных показывает, что вопросу автоматизации производства взрывчатых веществ уделяется большое внимание. Так, недавно появилось описание (к сожалению, очень краткое) полностью автоматизированного процесса производства нитроглицерина [186]. Этот пример показывает реальность осуществления автоматического контроля и управления технологическими процессами при производстве взрывчатых веществ.

Глава четвертая

КИСЛОТНОЕ ХОЗЯЙСТВО

А. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ

Расход кислот на нитрование при производстве взрывчатых веществ в значительной степени превышает расход исходного соединения. В табл. 10 приведены данные о примерном дозировочном расходе кислот на 1 *т* некоторых основных (штатных) взрывчатых веществ [183].

Таблица 10

Взрывчатое вещество	Расход в пересчете на моногидрат в *кг*				
	Серная кислота		Азотная кислота		
	Олеум с 20% SO_3	Купоросное масло	Концентрированная кислота (98% HNO_3)	Меланж	Слабая кислота (55% HNO_3)
Тротил	1500	1300	—	250	700
Динитронафталин	—	1800	—	1130	—
Тетрил	—	4700	—	2750	—
Гексоген	—	—	10 000	—	—

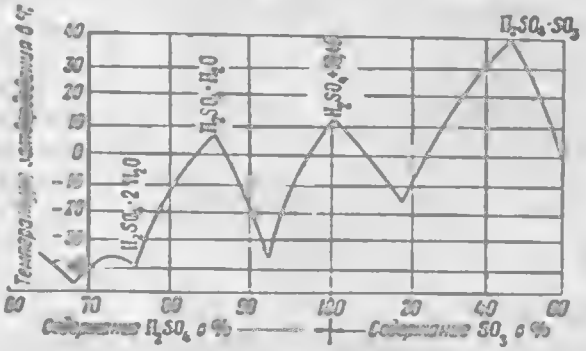
В качестве отхода производства получается большое количество отработанных кислот, содержащих в основном серную кислоту. Отработанные кислоты перерабатывают и вновь используют в производстве.

Потребление и оборот кислот на заводах взрывчатых веществ в несколько раз превышает количество выпускаемой продукции. Даже при наличии на таких заводах собственных кислотных производств мастерские нитрования должны иметь большие запасы кислот, чтобы обеспечить бесперебойную работу. В связи с этим возникает потребность

в хранилищах и специальных пунктах для приемки кислот от поставщиков. Необходимы и другие вспомогательные мастерские, например, для очистки и переработки отработанных кислот. Вся эта система и носит название кислотного хозяйства завода. В нее же входят абсорбционные установки по улавливанию паров и газов, выходящих из нитраторов.

Основная химическая промышленность и кислотные цехи заводов взрывчатых веществ выпускают в продажу серную и азотную кислоты определенных сортов, отвечающих соответствующим требованиям. Требования эти строго обусловлены, с одной стороны, условиями производства и транспортировки, а, с другой стороны, условиями их потребления как химической промышленностью, так и промышленностью взрывчатых веществ.

Чистая 100%-ная серная кислота (моногидрат) представляет собой тяжелую маслянистую жидкость с удельным весом при 15° около 1,8356. При прибавлении воды до концентрации 97,25% ее удельный вес повышается до 1,8415, дальнейшее увеличение количества воды вызывает снижение удельного веса. Моногидрат начинает кипеть при 290°, разлагаясь при этом на SO_3 и H_2O, при 338° образуется постоянно кипящая смесь (азеотроп) состава 98% H_2SO_4 и 2% H_2O.



Фиг. 7. Зависимость температуры затвердевания серной кислоты от ее состава.

При насыщении моногидрата серным ангидридом получается дымящая серная кислота. Главной составной частью дымящей серной кислоты, или олеума, является пиросерная кислота $H_2S_2O_7$, которую можно рассматривать как раствор серного ангидрида в моногидрате серной кислоты. Состав поэтому выражается в процентах ангидрида. Удельный вес олеума по мере увеличения содержания SO_3 до 30% увеличивается, а далее падает.

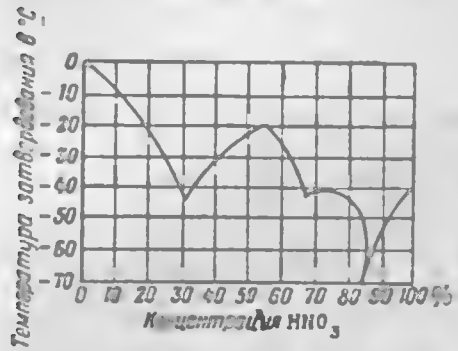
Температура затвердевания серной кислоты является функцией ее состава, вернее, содержания в ней воды или свободного серного ангидрида. Как видно из графика (фиг. 7), температура затвердевания серной кислоты, выпускаемой промышленностью, т. е. имеющей концентрации 75%, 92% H_2SO_4, 20% SO_3 (олеум), более низкая, чем кислот с несколько большими или несколько меньшими концентрациями. Таким образом, требования к серной кислоте вызваны также условиями ее перевозки, особенно в районах с холодным осенне-зимним периодом. При перевозке кислот других концентраций пришлось бы чаще сталкиваться с их замерзанием в цистернах.

Действие серной кислоты на металлы различно в зависимости от концентрации. Слабая серная кислота очень легко разъедает (растворяет) железо, но не действует на свинец, и, наоборот, концентрированная серная кислота легко разъедает свинец, но не действует на железо. Такое различие в действии серной кислоты разных концентраций объясняется пассивацией металлов. Прекращение процесса растворения металла в кислоте обусловлено образованием на поверхности металла защитной пленки, не растворимой в кислоте соли ($FeSO_4$ или $PbSO_4$).

Практически в железных емкостях можно хранить серную кислоту с содержанием воды не более 25%. Эта же концентрация является пределом и в случае хранения серно-азотной кислотной смеси. Смеси сер-

ной кислоты с окислами азота в отсутствии азотной кислоты вызывают коррозию свинца.

Из применяющихся в настоящее время в химической промышленности кислотоупорных сплавов стойкими по отношению к серной кислоте любых концентраций (даже при повышенных температурах) являются хромистый чугун и термосилид. Так называемые кислотоупорные хромоникелевые стали стойки по отношению к серной кислоте лишь при наличии в ней азотной кислоты. При отсутствии HNO_3 стойкость их не превышает стойкости обыкновенной стали.



Фиг. 8. Зависимость температуры затвердевания азотной кислоты от ее концентрации.

К технической азотной кислоте, так же как и к серной, предъявляются специальные требования.

Азотная кислота в виде чистого моногидрата является нестойким соединением и легко разлагается по уравнению

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Водные же растворы ее являются стойкими, причем стойкость увеличивается по мере повышения содержания воды, одновременно повышается и температура кипения. Концентрированная азотная кислота кипит при 86° с разложением. Кислота состава 68% HNO_3 и 32% H_2O кипит без разложения при 120,5°, давая азеотроп.

В отличие от серной кислоты азотная кислота имеет значительно более низкую температуру замерзания, что позволяет хранить ее в неотапливаемых помещениях даже в северных районах страны. Исключение представляют лишь очень слабые растворы. Изменение температуры затвердевания в зависимости от концентрации видно из фиг. 8.

Почти все металлы растворяются в азотной кислоте. Стойким по отношению к концентрированной азотной кислоте (более 80%) является алюминий. Высокая температура, а также примесь серной кислоты увеличивают растворяющее действие азотной кислоты на алюминий. В отличие от чистых металлов существует большое количество сплавов, стойких по отношению к азотной кислоте. В основном это хромоникелевые стали различных марок.

Уменьшение коррозионной способности азотной кислоты может быть достигнуто добавлением серной кислоты в концентрированную азотную кислоту. При этом эффективное действие добавки достигается при концентрации серной кислоты в азотной не менее 7% и при содержании воды не более 5%. Такая смесь (меланж) может храниться в железной аппаратуре.

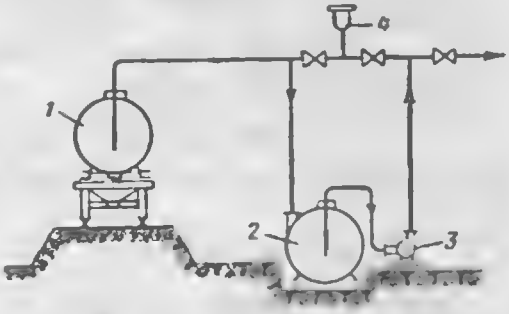
Б. ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ КИСЛОТ

Кислоты перевозят или в специальных или в обыкновенных железнодорожных цистернах. Олеум, купоросное масло, меланж перевозят в обычных стальных цистернах, а концентрированную азотную кислоту — в хромоникелевых или алюминиевых цистернах.

Прибывшие на завод цистерны подают к кислотной мастерской. Кислотная мастерская включает: хранилища для свежих кислот, установку для слива кислот из железнодорожных цистерн, мешатели, мерники, вакуумные установки для зарядки сифонов, насосную станцию, лозировочные котлы, хранилища нитросмеси и отработанных кислот, лабораторию для контроля.

Кислоту из цистерны сливают после получения анализа и лишь в том случае, если кислота, прибывшая на завод, удовлетворяет соответствующим требованиям. Сливают кислоту через колпак при помощи сифона, так как цистерны, предназначенные для перевозки кислот, обычно не имеют нижних сливных приспособлений. Сифон заполняется либо из специального заливного напорного бачка, либо при помощи насоса. В последнем случае резервуар-приемник должен быть расположен обязательно ниже котла цистерны. Слив можно производить также при помощи вакуума.

На фиг. 9 представлена схема слива кислоты при помощи сифона, заполняемого из напорного бачка, имеющего постоянный запас кислоты. Заполняется этот бачок тем же насосом, который служит для перекачки жидкости из приемного бака в резервуары—хранилища. Заливка насоса может производиться из напорного бачка. Вследствие разности уровней между цистерной и приемным баком жидкость переливается самотеком.



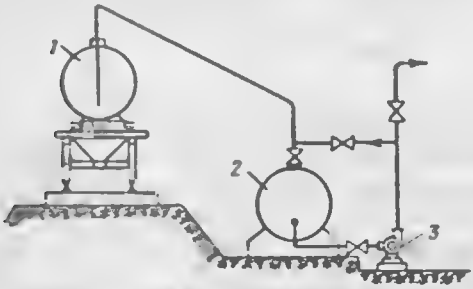
Фиг. 9. Схема слива кислот при помощи сифона с напорным бачком.

1—цистерна, *2*—приемный бак, *3*—насос, *4*—напорный бачок.

На фиг. 10 показана схема слива кислот из железнодорожной цистерны при помощи сифона, заполняемого насосом, который служит одновременно и для перекачки кислоты из приемного бака в хранилище. В этом случае в приемном баке всегда должно оставаться количество кислоты, достаточное для заполнения сифона.

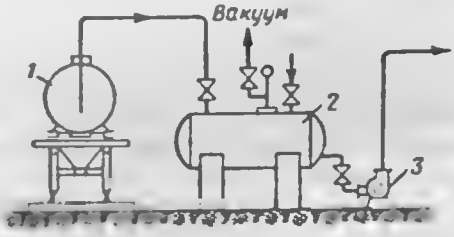
На фиг. 11 представлена схема слива кислоты из цистерны в приемный бак, находящийся под вакуумом.

После заполнения приемного бака кислотой последняя откачивается насосом в резервуар—хранилище.



Фиг. 10. Схема слива кислот при помощи сифона с насосом.

1—цистерна, *2*—приемный бак, *3*—насос.

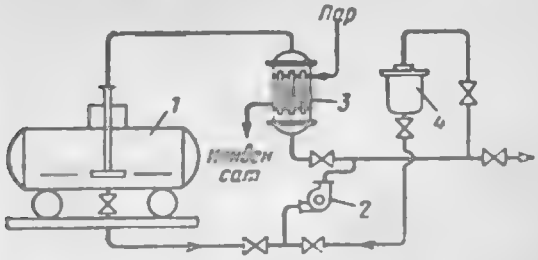


Фиг. 11. Схема слива кислот с помощью вакуума.

1—цистерна, *2*—приемный бак, *3*—насос.

Слив олеума в зимнее время осложняется, так как олеум замерзает при температуре минус 11° (20%-ный олеум) в цистерне при перевозке по железной дороге. Замерзший олеум сливают несколькими способами. Один из них заключается в установке цистерны в специальный отапливаемый паром тепляк. Цистерна стоит в тепляке до тех пор, пока не расплавится весь затвердевший олеум, затем его сливают одним из перечисленных выше приемов. Такой порядок разогрева неэкономичен вследствие расхода большого количества пара; и, кроме того, цистерна простаивает в тепляке иногда несколько дней.

Более целесообразным является «циркуляционный» метод разогрева олеума (фиг. 12), осуществляемый заливкой в цистерну предварительно подогретого олеума (в количестве 1500—2000 *л*), за счет теплоты которого часть замерзшего олеума расплавляется. Этот расплавленный олеум забирают насосом, прогоняют через подогреватель и снова подают в цистерну до тех пор, пока в цистерне весь олеум не расплавится, после чего насос переключают на подачу олеума в сборники-хранилища и опоражнивают цистерну.



Фиг. 12. Схема «циркуляционного» разогрева олеума.

1—цистерна; *2*—насос; *3*—подогреватель; *4*—поворотный бачок подогретого олеума.

Кислоты, могущие замерзать в холодное время года (олеум, 96%-ное купоросное масло), хранят в отапливаемых помещениях

В. РАСЧЕТ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ

Кислотные смеси для нитрования приготовляют как из свежих кислот или их смесей, так и с использованием отработанных кислот. Расчет кислотной смеси, особенно при использовании трехкомпонентных исходных смесей, является арифметически достаточно сложным. Значительно проще решается эта задача аналитически и графически. Для последнего метода расчета необходимо располагать номограммами.

Аналитический метод расчета кислотных смесей путем составления балансовых уравнений. Предположим, что необходимо приготовить кислотную смесь состава N% HNO_3, S% H_2SO_4 и W% H_2O в количестве G *кг* из трех исходных кислотных смесей:

	HNO_3%	H_2SO_4%	H_2O%
первая смесь	n_1	s_1	w_1
вторая смесь	n_2	s_2	w_2
третья смесь	n_3	s_3	w_3

Для получения G *кг* кислотной смеси необходимо взять x *кг* первой исходной смеси, y *кг* второй и z *кг* третьей. Сумма весов всех компонентов требуемой смеси равняется весу приготовляемой смеси (уравнение баланса веса)

$$x+y+z=G \text{ кг}. \tag{1}$$

Количество моногидрата азотной кислоты, которое будет находиться в приготовляемой кислотной смеси, выразится уравнением (уравнение баланса азотной кислоты)

$$x\cdot n_1+y\cdot n_2+z\cdot n_3=GN, \tag{2}$$

количество серной кислоты (уравнение баланса серной кислоты)—

$$x\cdot s_1+y\cdot s_2+z\cdot s_3=GS \tag{3}$$

и количество воды (уравнение баланса воды)—

$$x\cdot w_1+y\cdot w_2+z\cdot w_3=GW. \tag{4}$$

Решив совместно уравнения (1)—(4), определим веса компонентов

Так как в практике кислотные смеси готовят обычно из отдельных кислот, а не кислотных смесей, то указанный расчет значительно упрощается.

Графический метод расчета кислотных смесей. В треугольнике Гиббса (фиг. 13) вершины соответствуют стопроцентному содержанию компонентов, стороны — двойным смесям, а внутри треугольника расположено бесконечное множество кислотных смесей тройного состава.

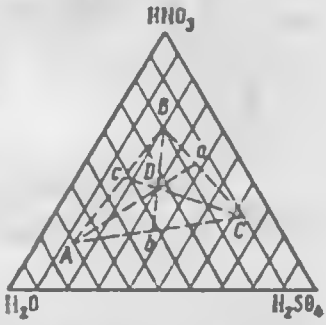
Пусть нужно приготовить кислотную смесь требуемого состава D исходных кислотных смесей A, B и C. Соединив соответствующие им точки A, B и C, получим треугольник, внутри которого расположена точка D. Проведя из вершины A, B и C трансверсали Aa, Bb, Cc, получим точку D. Отрезки Da, Db, Dc называются основаниями трансверсалей. Из геометрии известно, что сумма отношений оснований трансверсалей к самим трансверсалям равна единице, т. е.

$$\frac{Da}{Aa}+\frac{Db}{Bb}+\frac{Dc}{Cc}=1,$$

где $\frac{Da}{Aa}$ — доля первой исходной смеси;

$\frac{Db}{Bb}$ — доля второй исходной смеси;

$\frac{Dc}{Cc}$ — доля третьей исходной смеси.



Фиг. 13. Треугольник Гиббса для расчета кислотных смесей.

Если точка D лежит на одной из сторон треугольника ABC, значит кислотную смесь требуемого состава можно приготовить только из двух исходных кислотных смесей. Если же точка D лежит вне треугольника ABC, это значит, что из данных кислотных смесей нельзя получить кислотную смесь требуемого состава.

Как видно, графический метод прост и нагляден. Недостатком его является сравнительно малая точность. Поэтому его целесообразно применять для контроля и прикидочных расчетов.

Г. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ

При каждой кислотной станции завода взрывчатых веществ имеется установка для смешивания кислот. Такая установка включает аппаратуру для отмеривания, смешения и хранения приготовленных смесей.

Смеситель должен обеспечивать достаточное перемешивание и иметь охлаждающую поверхность для отвода тепла, выделяющегося при смешении кислот. При смешивании серной кислоты с азотной можно допускать повышение температуры не выше 40°. Более высокая температура приводит к частичному испарению и разложению азотной кислоты. Высокая температура особенно опасна при применении отработанной кислоты, содержащей нитропродукт.

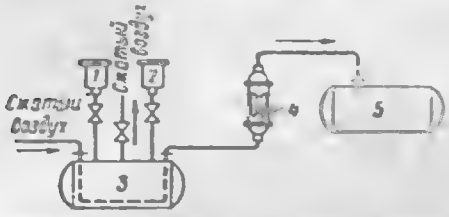
Наиболее прост метод смешивания путем барботажа воздуха через кислоту (фиг. 14), однако он применяется лишь в исключительных случаях, так как барботеры чрезвычайно сильно корродируют и забиваются осадками минеральных солей, кроме того в барботерах происходит выдувание HNO_3 и SO из кислотной смеси и разбавление ее влагой воздуха.

Более распространено смешивание кислот с помощью циркуляционного насоса (фиг. 15), которое к тому же позволяет во время смешения прогонять смесь через холодильник.

По окончании смешивания приготовленная смесь из смесителя — по первому варианту — передавливается сжатым воздухом через хо-

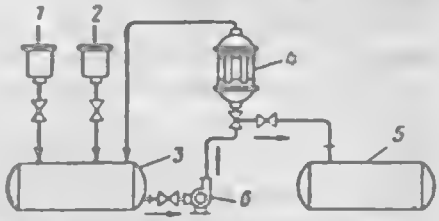
лодильник в хранилище, а по второму варианту — передача смеси в хранилище осуществляется тем же насосом.

Механическое смешивание кислот при наличии соответствующей поверхности охлаждения внутри смесителя (например, змеевик или рубашка) является более производительным и более компактным (фиг 16), поэтому оно применяется на всех заводах, где для нитрования используют заранее приготовленные кислотные смеси Скорость



Фиг 14 Схема перемешивания кислот сжатым воздухом.

1 2—мерники, 3—смеситель, 4 холодильник, 5—хранилище.



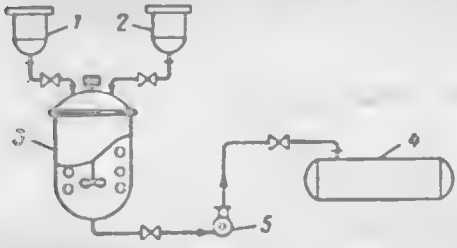
Фиг 15 Схема перемешивания кислот циркуляцией.

1 2 мерники, 3—смеситель, 4 холодильник, 5—хранилище, 6—насос.

смешивания почти целиком определяется теплотехническими данными аппарата, поэтому интенсификация процесса охлаждения в смесителе позволяет повысить производительность установки.

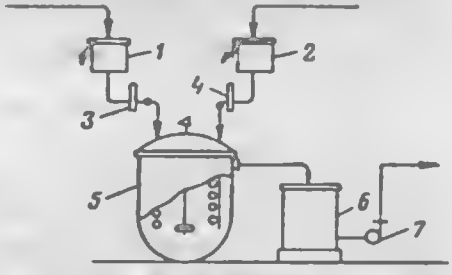
Смесители необходимо снабжать вентиляционной установкой местного типа, так как над нитросмесью имеется газовая фаза, содержащая окислы азота.

В связи с агрессивностью кислот большое значение при периодическом смешивании имеет порядок подачи компонентов в смеситель. Если смеситель изготовлен из обычной стали, кислоты должны сливаться в следующей последовательности: 1) концентрированная серная кислота (олеум или купоросное масло), 2) азотная кислота; 3) вода Если



Фиг 16. Схема механического перемешивания кислот.

1 2—мерники, 3—смеситель 4—хранилище 5—насос.



Фиг 17 Схема непрерывного перемешивания кислот.

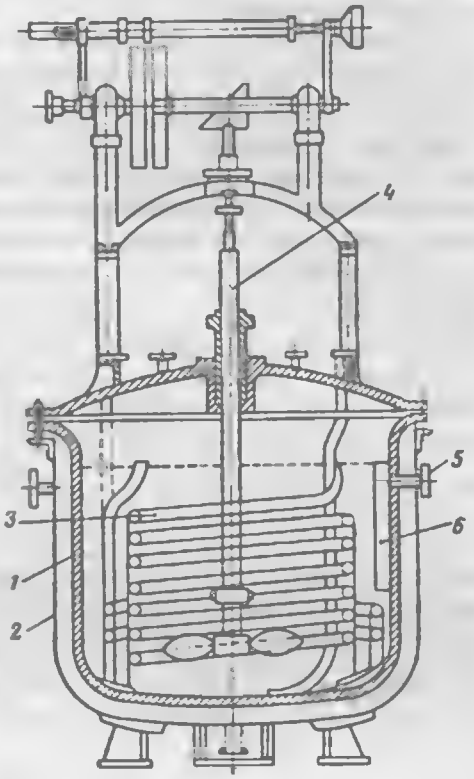
1, 2—напорные баки, 3 4—дозаторы, 5—смеситель, 6—приемный бак, 7—насос.

смеситель изготовлен из хромоникелевой стали, то порядок слива компонентов иной: 1) азотная кислота; 2) концентрированная серная кислота; 3) вода.

Периодическое смешивание кислот обычно производится лишь в тех случаях, когда требуется очень большая точность состава кислотной смеси при сравнительно небольшом ее расходе Если достижение большой точности состава смеси является положительным качеством такой мешки, то громоздкость установок зачастую заставляет отказываться от нее и переходить на непрерывную мешку.

Непрерывная мешка кислот производится по схеме, изображенной на фиг. 17, согласно которой компоненты из напорных баков через до-

торы самотеком непрерывно подаются в смеситель. Готовая смесь вытекает в приемный бак и затем непрерывно откачивается в хранилище центробежным насосом. Производительность установок непрерывной мешки резко возрастает и лимитируется лишь возможностью отвода тепла, выделяемого при смешении. Температуру в смесителе обычно поддерживают не выше 50° С по соображениям, указанным ранее. Слив компонентов при непрерывной мешке практически одновременный, но при пуске установки, чтобы избежать коррозии, следует придерживаться того же порядка слива, что и при периодической мешке.



Фиг. 18. Смеситель.

1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — змеевик; 4 — вал мешалки; 5 — штуцер; 6 — сливной карман.

Основными аппаратами установки являются смеситель и дозаторы. Наиболее простая конструкция смесителя непрерывного действия изображена на фиг. 18. Аппарат представляет собой цилиндрический сосуд со сферической крышкой и днищем. В верхней части цилиндра имеется сливной штуцер для выхода готовой смеси, внутри цилиндра против штуцера расположен сливной карман, обеспечивающий отбор нитросмеси из нижней части аппарата. Компоненты на смешение подаются в верхнюю часть аппарата. Расположение змеевика, проход мешалки через крышку аппарата, термометр и другие детали аналогичны деталям, имеющимся у нитраторов периодического действия. Непрерывную дозировку компонентов можно производить через дозаторы различной конструкции: для жидкостей—ротаметры, поршневые и мембранные насосы и др., для твердых веществ—бункер с транспортером или шнеком.

Д ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ

§ 1. Денитрация отработанных кислот

Мастерская денитрации предназначена для переработки отработанной кислоты с целью извлечения из нее окислов азота и азотной кислоты, превращаемых с помощью абсорбционной системы в слабую азотную кислоту. Дальнейшая обработка полученной денитрированной серной кислоты в мастерской концентрирования дает возможность получить кислоту, пригодную для повторного использования для нитрования. Таким образом, установка денитрации в комплексе с концентрационной установкой дает возможность создать замкнутый цикл использования серной кислоты, как среды для нитрования, и вернуть для нитрования в виде слабой азотной кислоты окислы азота и азотную кислоту, содержащиеся в исходной отработанной кислоте.

Для успешного и безопасного проведения процесса денитрации к отработанной кислоте предъявляются специальные требования в ча-

сти содержания нитропродуктов и концентрации серной кислоты. Присутствие нитропродуктов в отработанной кислоте нежелательно, так как они отгоняются в денитрационной колонне и, попадая в аппараты абсорбционной системы, загрязняют получаемую азотную кислоту продуктами осмоления.

Содержание нитропродуктов в денитруемой кислоте не должно превышать 1%. При этом нитропродукт допускается только в виде мононитропроизводного. Наличие в кислоте полинитропроизводных может сделать процесс взрывоопасным. Однако и мононитропроизводное в процессе денитрации может пронитроваться до ди- и особенно взрывоопасного тринитропроизводного, что должно всегда учитываться. С целью максимального извлечения нитропродукта, отработанная кислота, до поступления на денитрацию, подвергается длительному отстаиванию.

Отработанные кислоты, содержащие в качестве примесей полинитропроизводные (от производства тетрила и пикриновой кислоты), должны быть подвергнуты специальной очистке во избежание осаждения возгоняющихся нитропродуктов в верхних частях холодильника и возможного вследствие этого взрыва. Обычно из подобных отработанных кислот полинитросоединения извлекаются экстракцией их с помощью органических растворителей.

Как уже указывалось, денитрация есть процесс извлечения из массы разбавленной серной кислоты остатков азотной кислоты и окислов азота, связанных в нитрозилсерную кислоту $HNSO_5$. Нитрозилсерная кислота — соединение само по себе непрочное, ее кристаллы быстро разлагаются при нагревании, но растворы нитрозилсерной кислоты в серной кислоте концентрации 75% H_2SO_4 и выше очень прочны. При снижении концентрации серной кислоты до 70% разложение нитрозилсерной кислоты происходит достаточно быстро. Увеличению скорости разложения также способствует повышение температуры и наличие азотной кислоты. Последнее объясняется следующей реакцией:

$$HNO_3 + HOSO_2ONO \rightleftarrows H_2SO_4 + 2NO_2.$$

Однако концентрация серной кислоты в отработанной кислоте является главным фактором, определяющим скорость процесса денитрации: с повышением концентрации скорость падает, и наоборот. Оптимальной концентрацией отработанной кислоты является 70—72% H_2SO_4. При более низкой концентрации получается слишком слабая денитрованная кислота, повышение же концентрации более 72% H_2SO_4 снижает мощность денитрационной колонны.

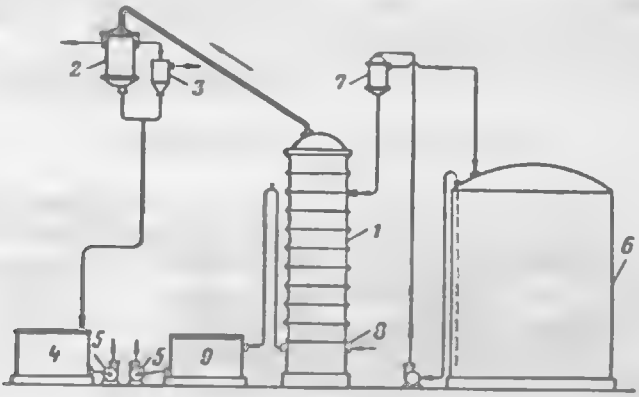
Таким образом, для полного выделения азотной кислоты и окислов азота из смеси с серной кислотой требуется разведение последней до 70% и последующее нагревание до температуры, обеспечивающей полное удаление летучих компонентов. Получающиеся при этом пары азотной кислоты концентрируются в жидкость, в которой абсорбируются окислы азота. Окончательное окисление окислов азота в азотную кислоту происходит за счет смешения с кислородом воздуха.

Процесс денитрации отработанной кислоты чаще всего проводят в денитрационной колонне, снабженной конденсаторами для охлаждения нитрозных газов и абсорбционной установкой для поглощения их с последующим превращением в азотную кислоту.

На фиг. 19 изображена схема денитрационной системы, которая состоит из колонны для денитрации, конденсатора, из которого нитропродукт вместе со слабой азотной кислотой стекает в сепаратор, где и отделяется, а азотная кислота стекает в приемник и оттуда центробежным насосом передается на концентрацию. Отработанная кислота из отстойной колонны подается в напорный мерник и оттуда стекает в колонну, в которую через патрубок подается острый пар. Денитрованная

кислота стекает из колонны через гидравлический затвор в приемник, из которого центробежным насосом передается на концентрацию. Приемники кислот снабжены змеевиками, куда подается вода для охлаждения.

Денитрационная колонна сделана из кислотоупорного материала с насадкой. Материалом для колонны служит сталь, футерованная внутри кислотоупорными плитками. В последние годы распространение получили колонны, собранные из 12—14 отдельных царг из кремнистого термосилида, которые монтируются на фундаменте из кислотоупорного чугуна. Между царгами закреплены тарелки с центральным отверстием, имеющим борт, неплотно покрытый колпаком, щели оставлены для прохода газа. Сверху колонна закрыта полусферической крышкой со штуцером для отвода нитрозных газов.



Фиг. 19. Схема денитрационной системы.

1—денитрационная колонна, *2*—конденсатор, *3*—сепаратор, *4*—приемник азотной кислоты, *5*—насосы, *6*—отстойная колонна, *7*—мерник, *8*—патрубок для ввода острого пара, *9*—приемник серной кислоты.

Отработанная кислота поступает в верхнюю часть колонны через распределитель в виде струй, орошая насадку, проходит через щели между колпаком и стекает вниз навстречу насыщенному или перегретому пару (с температурой 250), подаваемому в нижнюю часть колонны.

Химизм процесса денитрации может быть объяснен так. Поступающая в колонну отработанная кислота нагревается и находящаяся в ней азотная кислота целиком разлагается по уравнению

$$HNO_3 + HOSO_2ONO \rightleftarrows H_2SO_4 + 2NO_2.$$

Оставшаяся нитрозилсерная кислота разлагается по мере продвижения через колонну под действием пара по уравнениям

$$2HOSO_2ONO + H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + NO + NO_2,$$

$$HOSO_2ONO + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + HNO_2.$$

Образующаяся азотистая кислота вследствие своей нестойкости разлагается дальше по следующим уравнениям:

$$2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O;$$

$$3HNO_2 \rightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O.$$

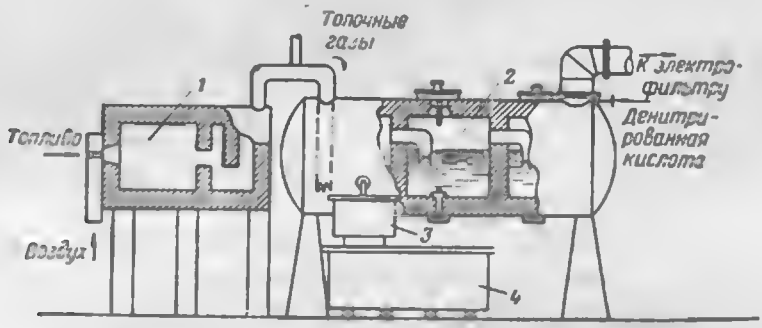
Полученные в результате разложения азотная кислота и окислы азота, а также растворенный в отработанной кислоте нитропродукт отгоняются острым паром из колонны в холодильник. Нитропродукт, азот-

ная кислота и водяной пар конденсируются в холодильнике, а остальные газы идут в абсорбционную установку. Денитрованная отработанная кислота, содержащая 67—70% H_2SO_4, выходит из нижней части колонны через гидравлический затвор в охлаждаемый сборник. Продукты денитрационной установки — слабая азотная и слабая серная кислоты идут на концентрирование.

§ 2. Концентрирование денитрированных кислот

Полученная после денитрации серная кислота концентрируется топочными газами. Процесс проводят путем продувания газа с помощью барботажных труб через две или три камеры при противоточном или прямоточном движении через систему концентрируемой кислоты и горячих топочных газов. Топочные газы с температурой 650—1000° получаются в выносной топке путем сжигания мазута.

Денитрованная кислота, поступающая на концентрацию, должна содержать не менее 65% H_2SO_4, не более 0,05% N_2O_3 и не более 0,5% нитропродукта.



Фиг. 20. Схема агрегата для концентрации серной кислоты.
1—топка, *2*—концентратор, *3*—холодильник, *4*—сборник упаренной кислоты.

Агрегат для концентрации барабанного типа (фиг. 20) состоит из топки, концентратора и электрофильтра для улавливания тумана серной кислоты, сборника упариваемой кислоты, холодильника и сборника упаренной кислоты. Топка и концентратор смонтированы на высоких фундаментах, обеспечивающих самотек кислоты из аппарата в холодильник, а затем в сборник купоросного масла.

Топка представляет собой огнеупорную кладку, заключенную в стальной кожух, обложенный внутри листовым асбестом. Она разделена решетчатой перегородкой на камеры сгорания топлива и смешения греющих газов со вторичным воздухом. Необходимый для горения воздух, а также вторичный воздух подают в топку под напором, обеспечивающим барботирование греющих газов через слой кислоты в камерах концентратора.

Концентратор представляет собой горизонтальный сварной цилиндр из котельного железа, выложенный внутри двумя слоями асбестового картона, а по асбесту — листовым свинцом и футерованный андезитовым камнем на андезитовой замазке. Барабан разделен внутри перегородками на две или три камеры в зависимости от нужной крепости снимаемого с установки купоросного масла. Двухкамерный концентратор обеспечивает крепость купоросного масла 92—93% H_2SO_4, трехкамерный — 95—96% H_2SO_4. Трехкамерный концентратор имеет увеличенную топку и три барботажных трубы, вместо двух, как в двухкамерном концентраторе.

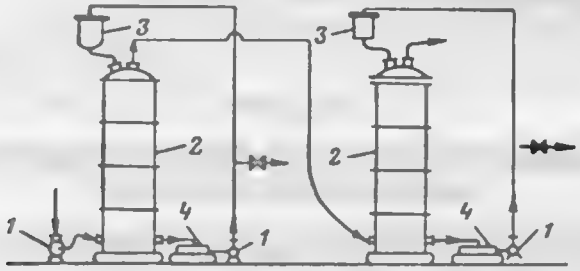
Концентратор имеет свой электрофильтр, футерованный внутри андезитом и снабженный графитоугольными или термосилидовыми плитками. В каждой трубе подвешен коронирующий электрод. Газы, получаемые при сжигании в топке жидкого или газового топлива, имея температуру 650—1000°, поступают под напором в первую камеру концентратора, затем во вторую и третью, откуда попадают в электрофильтр и затем в атмосферу.

Денитрированная горячая кислота по кислотопроводу из денитрационной колонки непрерывно самотеком поступает в напорный бак и оттуда самотеком же, вместе с кислотой, осажденной в электрофильтре, идет в концентратор, откуда, двигаясь навстречу греющим газам, проходит камеры упарки и горячей (с температурой 220—250°) поступает в холодильник. Из холодильника купоросное масло выходит с температурой 45° и стекает в сборник.

Полученное в результате денитрации и концентрации купоросное масло либо используется вновь для составления нитрующих смесей, либо идет для получения олеума.

Е. ПОГЛОЩЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА

Одним из важных элементов кислотного хозяйства завода взрывчатых веществ являются абсорбционные установки для поглощения окислов азота, выделяющихся при денитрации отработанных кислот и из нитрационных аппаратов. Поглощение окислов азота преследует две цели: обезвреживание атмосферы в рабочем помещении и устранение потерь ценных продуктов (NO, NO_2, HNO_3).



Фиг. 21. Схема двухбашенной установки для поглощения окислов азота.

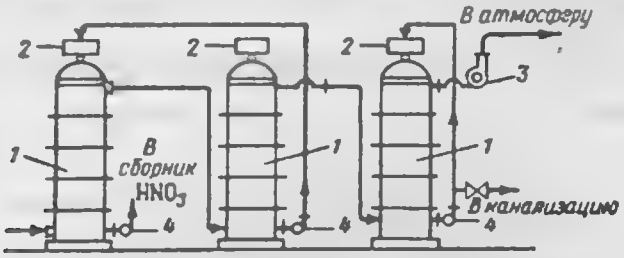
1—насосы, *2*—абсорбционные колонны, *3*—напорные бачки, *4*—приемники.

Удовлетворительное поглощение окислов азота достигается при наличии двух башен поглощения, показанных, например, на фиг. 21. Увеличение числа башен обеспечивает более полное поглощение окислов азота.

Смесь газов, содержащая окислы азота, при помощи вентилятора нагнетается в абсорбционную колонну, наполненную кольцами Рашига и орошаемую водой, которая поступает в нее из дозирующего напорного бачка или водопровода. В первой колонне происходит окисление NO в NO_2. Азотная кислота, образующаяся в этой колонне, стекает в сборник и оттуда передается на кислотную станцию насосом. Газы, выходящие из первой колонны, направляются в следующую колонну для вторичного поглощения, устроенную так же, как и первая, где орошаются серной кислотой, поступающей из напорного бачка. Образующаяся в колонне нитрозилсерная кислота стекает в приемник, откуда перекачивается в цех денитрации и частично обратно в напорный бачок.

На фиг. 22 показан еще вариант трехколонной абсорбционной установки. Первая колонна орошается слабой азотной кислотой, вторая — водой и третья — известковой водой, подаваемыми из напорных бачков.

Подобные абсорбционные установки имеются также и при нитрационных мастерских, так как из нитраторов при их работе выделяется,



Фиг. 22. Схема трехколонной установки для поглощения [illegible]

1—абсорбционные колонны, *2*—напорные бачки, *3*—вентилятор. *4*—[illegible]

как правило, значительное количество окислов азота, паров азотной кислоты и в некоторых случаях также паров нитропродукта. Газы засасывают из аппаратов в газоход и направляют в абсорбционную установку. Для улавливания паров азотной кислоты и нитропродукта газы пропускают через специальный холодильник, из которого конденсат стекает в специальный бачок, откуда его перегоняют в хранилище слабой азотной кислоты.

Глава пятая

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

А. ТРИНИТРОТОЛУОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ТОЛУОЛА

Тротил получают нитрованием толуола. Известно шесть изомеров тринитротолуола[1], имеющих одну и ту же общую формулу $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, но отличающихся различным положением нитрогрупп в бензольном ядре, а вследствие этого и различными физико-химическими свойствами. Применяемый в практике тротил состоит в основном из симметричного или α-изомера тринитротолуола.

Тротил был получен в 1863 г. [1], а введен на снаряжение боеприпасов в начале XX в., и уже в первую мировую войну занял первое место среди других взрывчатых веществ. Особенно больших размеров производство его достигло во время второй мировой войны, что наглядно видно из данных табл. 11. Производительность отдельных заводов, изготовлявших тротил, составляла до 40 тыс. *т* в год.

Во время второй мировой войны тротил являлся основным бризантным взрывчатым веществом. Если в первую мировую войну наряду с тротилом применялись в значительных количествах и другие нитропроизводные ароматических соединений, то во вторую мировую войну исключительное применение имели тротил или смеси на его основе (аммо-

---

[1] Если не учитывать нитротолуолы с группой NO_2 в боковой цепи, например мета-нитрофенилдинитрометан, полученный Мелоном в 1940 г. [2].

Таблица 11

Страна	Годовой выпуск тротила в *т*		
	1905 г.	1918 г.	вторая мировая война
Германия	118	49 560	189 131 (1943 г.)
Англия	—	60 000	180 000 (1939 г.)
США	—	—	более 1 000 000 (1945 г.)

толы, сплавы тротила с гексогеном и др.). Так например, продукция германских военных заводов в среднем за месяц войны составляла (в *т*):

Тротил	21 000
Пикриновая кислота	850
Гексоген	700
Аммонийная селитра	18 000

Тротил широко применяют также для производства промышленных взрывчатых веществ, потребление которых достигает сотни тыс *т* в год.

Главное преимущество тротила состоит в том, что являясь достаточно сильным бризантным взрывчатым веществом, он обладает сравнительно малой восприимчивостью к механическим воздействиям, это позволяет применять его для снаряжения всех видов боеприпасов, в том числе и бронебойных снарядов. Для производства тротила имеется большая сырьевая база. Благодаря высокой химической стойкости химические и взрывчатые свойства тротила сохраняются даже при длительном (десятки лет) хранении. Ограниченная же реакционная способность позволяет приготовлять на его основе ряд других взрывчатых веществ, например, различные смеси и сплавы с гексогеном, смеси с аммонийной селитрой. Это улучшает баланс взрывчатых веществ — обстоятельство исключительно важное в военное время.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения тротила и полупродуктов его синтеза

Исходными материалами для приготовления тротила являются толуол, азотная и серная кислоты. Чистый толуол $C_6H_5—CH_3$ представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет прозрачную жидкость. Температура плавления его — 95° [3], температура кипения 110,6°, удельный вес $d_4^{20} = 0{,}867$. Толуол легко воспламеняется и горит коптящим пламенем. Он служит прекрасным растворителем для органических веществ, сам хорошо растворяется в спирте, эфире и других растворителях. В химическом отношении толуол высокореакционноспособное вещество. Атомы водорода в бензольном ядре толуола легко замещаются различными группами или атомами (NO_2, SO_3H, OH, J, Cl и др.). При действии окислителей боковая цепь окисляется в карбоксильную группу и толуол превращается в бензойную кислоту.

Природными источниками толуола являются каменный уголь и нефть. Из каменного угля толуол получают путем обработки каменноугольной смолы, продукта сухой перегонки и улавливания газов коксовых печей. Из нефти толуол добывают при непосредственной разгонке ее или чаще всего с целью обогащения первых погонов нефти ароматическими углеводородами, эти погоны (керосиновая фракция) предварительно подвергают пиролизу.

Толуол получают также каталитической ароматизацией нафтеновых и парафиновых углеводородов нефти. Этот процесс нашел широкое распространение во время второй мировой войны в США, а в последу

ющие годы и в других странах. Выделение и окончательная очистка применяющиеся при этом, включают азеотропную перегонку, экстрак ционную перегонку, извлечение растворителями и термическую очистку

Вследствие сравнительно небольшого содержания толуола в при родных источниках его приходится синтезировать. Синтетический то луол получают несколькими способами:

1) из бензола и метанола (промышленный способ, широко приме няемый в Германии);

2) из бензола и дихлорэтана в присутствии хлористого алюминия с последующим гидрированием дифенилэтана в присутствии никеля;

3) из бензола и хлористого метила, также в присутствии хлористо го алюминия. Ввиду низкой температуры кипения хлористого метила (2), реакцию замещения приходится вести под давлением, что услож няет процесс и является недостатком способа.

Синтетический толуол из бензола и дихлорэтана загрязнен смо ла ми и дифенилэтаном, а из бензола и хлористого метила — загрязнен ксилолами. Толуол, полученный из природных источников, также не является химически чистым продуктом. В каменноугольном толуоле со держатся парафиновые и олефиновые углеводороды, температуры кипе ния которых близки к температуре кипения толуола. Количество при месей достигает 4—5%. Кроме парафинов, в толуоле содержится около 1—1,5% бензола, 0,5—1% ксилола и незначительное количество фено лов и пиридиновых оснований. В нефтяном и пирогенетическом толуоле не подвергшемся специальной очистке, содержатся бензины, количество которых иногда достигает 10—15%.

Нитрование загрязненного толуола приводит к получению загряз ненного нитросоединения, а также к повышенному расходу азотной кис лоты на окисление некоторых из примесей (парафинов, фенолов) [4] Однако в Германии и Англии считают, что отделение подобных приме сей выгоднее производить после превращения толуола в мононитро соединение. Так как температура кипения последнего более чем на 100 выше температуры кипения примесей, то отгонка их значительно облег чается [5].

Наиб лее нежелательными примесями являются бензол и особенно ксилол. Примесь в толуоле 1% бензола снижает температуру затверде вания полученного тротила сырца на 0,35°, примесь 1% ксилола — на 1—1, 2°. Бензины также являются вредной примесью толуола. В про цессе нитрования они окисляются, что помимо необходимости расхода азотной кислоты приводит к разбавлению нитрующей смеси водой, вы деленной при окислении. Каждый 1% бензинов, содержащихся в толу оле, требует дополнительно около 25 *кг* азотной кислоты на одну тонну тротила. Сопутствующие толуолу непредельные углеводороды в про цессе нитрования также окисляются. Расход азотной кислоты на их окисление при расчете на 0,1 *г* бромного числа толуола составляет около 6 *кг* на тонну тротила или 0,5% от веса всего количества азотной кис лоты расходуемой на нитрование.

Таким образом, состав толуола оказывает существенное влияние на качество тротила, расход сырья и производительность установок. Поэтому в толуоле, идущем на нитрование, содержание примесей огра ничивают определенными пределами. Так, каменноугольный толуол должен быть бесцветной прозрачной жидкостью удельного веса 0.865±0,003 при 15° и перегоняться при температуре в пределах 109,0—111,0°, что соответствует содержанию не более 1% бензола и 0,3% ксилола. Нефтяной толуол должен иметь удельный вес 0,865±0,003 при 15° и перегоняться в пределах 109,0—111,25°, что соот ветствует содержанию не более 2,2% бензинов (ксилол в нефтяном то луоле не содержится). Более широкий интервал темпера-

нефтяного толуола обусловливает допуск большего количества примесей, это, разумеется, затрудняет его нитрование и получение кондиционного тротила.

Содержание в толуоле непредельных углеводородов определяют титрованием бромом. Бромное число, показывающее количество граммов брома, необходимое для связывания непредельных углеводородов в 100 *мл* толуола, для каменноугольного толуола не должно превышать 0,8 *г*, а для нефтяного — 0,4 *г*.

Количество непредельных углеводородов определяют также по пробе с серной кислотой. Серная кислота реагирует с непредельными углеводородами, присоединяясь к ним по месту двойной связи с образованием эфиров:

$$\begin{matrix} R{-}CH \\ \| \\ R{-}CH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ \diagup \\ \diagdown \\ HO \end{matrix} SO_2 \rightarrow \quad \begin{matrix} R{-}CH_2 \\ \\ R{-}CHOSO_2OH, \end{matrix}$$

а также продуктов полимеризации и конденсации, имеющих темную окраску. Сравнивая интенсивность окраски толуола, смешанного с равным объемом кубового масла, с эталоном, определяют относительное количество олефинов.

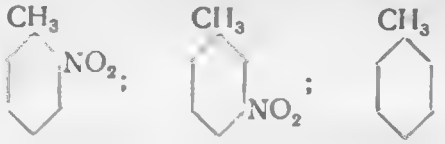
На температуру начала кипения фракции толуола влияет бензол, на температуру конца кипения — кумол, непредельные углеводороды и бензины. Для каменноугольного толуола более важной характеристикой является температура конца кипения (наличие кумола), а для пирогенетического, в котором кумол отсутствует, — температура начала кипения.

При нитровании толуола последовательно образуются в различных соотношениях различные изомеры моно- ди- и тринитротолуола.

Мононитротолуолы получают при нитровании толуола азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью по уравнению

$$CH_3C_6H_5 + HNO_3 \rightarrow CH_3C_6H_4(NO_2) + H_2O.$$

В результате этой реакции образуется смесь трех изомеров мононитротолуола: орто-, мета- и пара-изомеров



орто-МНТ мета-МНТ пара-МНТ

Впервые мононитротолуол получен в 1838 г. [6] действием на толуол азотной кислоты. В 1841 г. [7] мононитротолуол был получен вторично, при этом была установлена температура его кипения (225°) и удельный вес при 16° равный 1,18.

Свойства отдельных изомеров мононитротолуола [8] показаны в табл. 12.

Таблица 12

Изомеры мононитротолуола	Температура затвердевания °С	Температура кипения при 760 *мм* рт. ст °С	Удельный вес d^{20}_4	Цвет и агрегатное состояние при комнатной температуре
Орто-	—9,27 модификация α метастабильная —3,17 модификация β стабильная	221,7	1,163	Маслянистая жидкость соломенно-желтого цвета
Пара-	51,6	238,5	1,120 (при 54°)	Бесцветные кристаллы ромбической системы
Мета-	16,1	232,7	1,168	Жидкость светло-желтого цвета

Технический мононитротолуол представляет собою жидкость от светло-желтого до красно-коричневого цвета в зависимости от приме-

сей. Окраску мононитротолуола объясняют наличием нитрокрезолов [8]. В техническом мононитротолуоле были найдены 3,5-динитро-пара-крезол и 3,5-динитро-орто-крезол [8 и 9]. Его удельный вес изменяется с температурой и составляет при 20; 40 и 60°—1,162; 1,143 и 1,125 соответственно.

Приблизительный состав (в %) мононитротолуола, получаемого нитрованием толуола серно-азотной смесью, в зависимости от температуры нитрования приведен в табл. 13 [8, 10, 11].

Таблица 13

Изомер мононитротолуола	Температура нитрования °С				
	60	30—50	20	0	—30
Пара-	35,3	36,1	36,5—37,3	38,1	39,3
Орто-	59,6	59,2	59,4—59,5	58,0	57,2
Мета-	5,1	4,7	4,1—4,2	3,9	3,5

Температура нитрования влияет на количественные соотношения образующихся изомеров мононитротолуола. При повышении ее количество мета- и орто-изомеров и сколько увеличивается, а количество пара-изомера падает [12].

Несмотря на значительное содержание пара-изомера, имеющего температуру затвердевания 51,6°, технический мононитротолуол представляет собой жидкость, полностью замерзающую лишь при минус 16°, хотя пара-изомер начинает вымораживаться около 0°. Этим свойством пользуются в технике для разделения мононитротолуолов: вначале вымораживают пара-изомер, а затем орто-изомер отгоняют от мета-изомера под вакуумом, используя сравнительно большую разницу в температурах кипения между ними (потенциометрический метод определения мета-нитротолуола в его смеси с орто-нитротолуолом см. работу [13]).

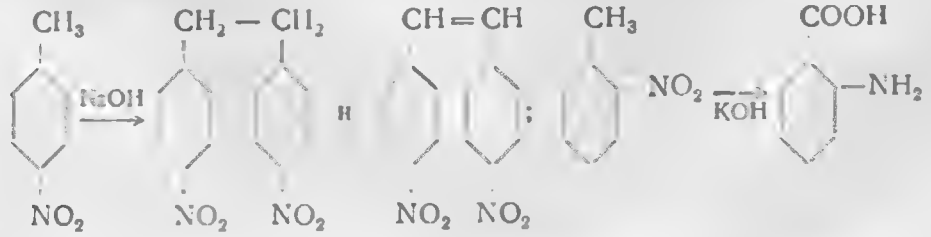
Таблица 14

Концентрация H_2SO_4 %	Растворимость в % (вес) при температурах	
	20°	50°
50	0,04	0,08
75	0,50	0,81
80	1,56	2,09
83	2,73	12,28
88	19,5	20,14
90	32,2	33,90

Мононитротолуол почти не растворим в воде и хорошо растворяется в органических растворителях.

Растворимость технического мононитротолуола в серной кислоте приведена в табл. 14.

Мононитротолуол обладает значительной реакционной способностью (механизм активирования метильной группы в нитротолуолах приведен в работе 14]). Пара- и орто-изомеры его взаимодействуют даже со слабыми щелочами по уравнениям



С мета-изомером эта реакция не идет.

Мононитротолуол не является взрывчатым веществом, он находит некоторое применение в качестве флегматизатора взрывчатых веществ, обладающих повышенной чувствительностью. Значительное количество мононитротолуола потребляется для производства толуидина, идущего для синтеза некоторых красителей.

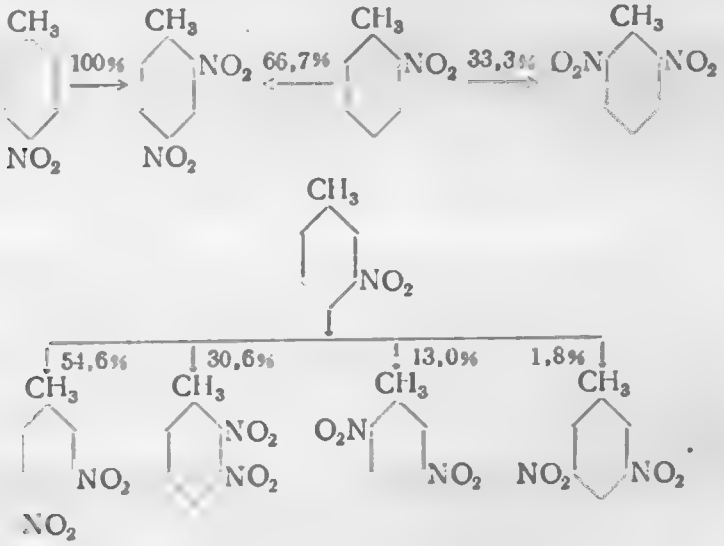
Динитротолуол получается при нитровании мононитротолуола серно-азотной смесью по уравнению

$$CH_3C_6H_4(NO_2) + HNO_3 \rightarrow CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O.$$

При нитровании технического мононитротолуола, представляющего собой смесь трех изомеров, получается технический динитротолуол, состоящий из смеси шести изомеров. Состав технического динитротолуола по Де-Белю [8] (в %):

2,4-динитротолуола	75,6
2,6-динитротолуола	19,7
3,4-динитротолуола	2,57
2,3-динитротолуола	1,44
3,6-динитротолуола	0,61
3,5-динитротолуола	0,08

При нитровании каждого из изомеров мононитротолуола получаются следующие количества изомеров динитротолуола [8, 11, 15, 16, 17, 18, 19]:



Физические свойства изомеров динитротолуола показаны в табл. 15 [8, 20].

Таблица 15

Изомеры динитротолуола	Температура затвердевания °С	Температура кипения °С
2,4-	69,95	Кипят с разложением при 300° и нормальном давлении
2,6-	65,1	
3,4-	58,5	
2,3-	59,23	
3,6 (2,5)-	50,25	
3,5-	92,1	

Технический динитротолуол, состоящий главным образом из изомера 2, 4-, представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета с температурой затвердевания 50—54° и со значительными включениями маслянистых примесей. Удельный вес его при 71° равен 1.32, удельная теплоемкость 0,33 *ккал/кг* °С.

Технический динитротолуол в органических растворителях растворяется лучше тринитротолуола, растворимость его в воде ничтожна.

Растворимость технического динитротолуола в серной кислоте различной концентрации приведена в табл. 16.

Таблица 16

Концентрация H_2SO_4 %	Растворимость динитротолуола (в 100 *г* кислоты) в *г* при температуре в °С							
	20	40	50	60	70	80	100	120
80,0	1,2	—	2,5	—	3,8	—	—	—
83,6	—	3,6	4,7	5,8	6,3	6,4	6,4	6,5
88,7	6,1	10,0	12,8	18,3	—	—	—	17,4
90,0	8,5	—	16,8	—	20,0	—	—	—
93,0	—	26,4	33,8	53,4	58,3	59,3	62,4	66,6
99,8	—	72,6	144	337	1121	1191	1360	—

Данные по температурам затвердевания сплавов 2,4-динитротолуола с парамононитротолуолом см. в работе [21], показатели преломления сплавов пара-мононитротолуола 2,4-динитротолуола и 2,4-тринитротолуола см. в работе [22]. Диаграмму плавкости смесей 2,4-динитротолуола с 1-, 3-, 5-тринитробензолом см. в работе [23].

Динитротолуол, в противоположность мононитротолуолу, является взрывчатым веществом, однако сравнительно слабым. В кристаллическом виде с капсюлем № 8 он дает расширение в свинцовой бомбе 210 *мл*, но вследствие плохой воспримчивости к детонации самостоятельно как взрывчатое вещество не применяется. Небольшое количество его применяют при фабрикации нитроглицеринового пороха в качестве пластификатора.

Тринитротолуол получается при нитровании динитротолуола серно-азотной смесью по схеме

$$C_6H_3(NO_2)_2CH_3 + HNO_3 \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + H_2O.$$

Нитрование технического динитротолуола, состоящего из шести изомеров, приводит к получению технического тринитротолуола, состоящего также из шести изомеров, примерное соотношение количеств которых указано в табл. 17.

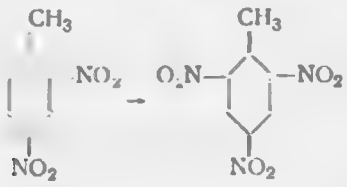
Таблица 17

Наименование компонентов	Состав технического тринитротолуола в зависимости от температуры нитрования толуола до мононитротолуола %			
	30°		50°	
α (2,4,6)-Тринитротолуол	95,50		95,10	
β (2,3,4)-Тринитротолуол	1,25		1,36	
γ (3,4,6 и 2,4,5)-Тринитротолуол	2,47		2,69	
η (2,3,6 и 2,5,6)-Тринитротолуол	0,27	4,00	0,29	4,45
ε (2,3,5)-Тринитротолуол	0,009		0,009	
δ (3,4,5)-Тринитротолуол	0,002		0,002	
2,3-Динитротолуол	0,30		0,33	
(3,6 и 2,5)-Динитротолуол	0,13	0,49	0,15	0,51
3,5-Динитротолуол	0,06		0,06	

Тротил также нередко содержит некоторое количество 2 4 и 2 6-динитротолуолов (по результатам колориметрического определения изомеров динитро- и тринитротолуолов [8]).

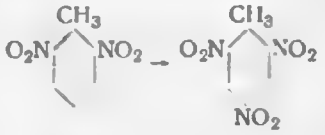
При нитровании каждого из изомеров динитротолуола получаются следующие количества изомеров тринитротолуола [8]:

а) при нитровании 2, 4-динитротолуола получается только симметричный или α-тринитротолуол с температурой затвердевания для химически чистого продукта 80, 85° [1, 8, 24]:



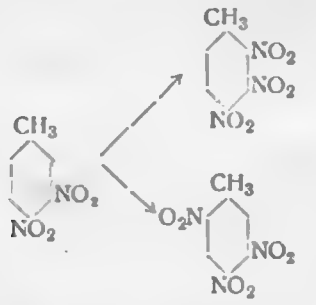
α-тринитротолуол;

б) при нитровании 2 6-динитротолуола получается также только α-тринитротолуол [8].



α-тринитротолуол;

в) при нитровании 3, 4-динитротолуола получается два изомера γ 2, 4, 5 (3,4 6) тринитротолуол в количестве 84% [23] и β-2, 3, 4-тринитротолуол в количестве 16% [8, 24]:

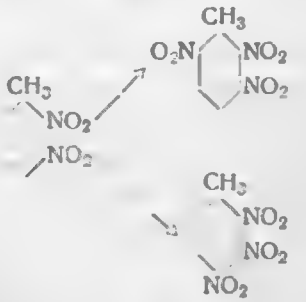


β-тринитротолуол

;

γ-тринитротолуол;

г) при нитровании 2,3-динитротолуола получается также два изомера β-(2, 3 4) тринитротолуол в количестве 62,2% и η 2 3 6- или 2,5,6-)-тринитротолуол в количестве 15,5% [26], а 22 3% 2,3 динитротолуола остается неопределенным [8]



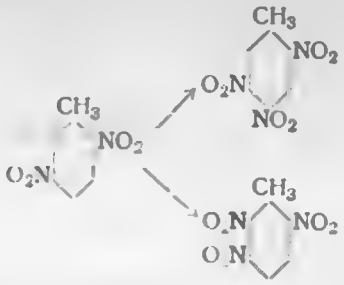
γ-тринитротолуол

β-тринитротолуол

2,3-динитротолуол нитруется значительно труднее чем 2 4 2,6- и 3,4 динитротолуол;

д) динитротолуол 2,5-(3,6-), подобно изомеру 2,3- также трудно нитруется и при этом получается 66,7—69,7% γ-(3,4 6- или 2 4 5) тринитротолуола, 8,2—

8,6% η (2,3,6- или 2,5,6-)-тринитротолуола и 21,7—25,1% остается непронитрованного 2,5-динитротолуола [8]:

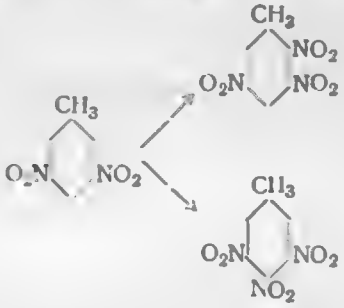


γ-тринитротолуол

;

η-тринитротолуол;

е) нитрование 3,5-динитротолуола в обычных условиях приводит к частичному разрушению его [8, 26]. Основная же масса 3,5-динитротолуола остается неизменной. При нитровании его кислотной смесью, более крепкой, чем обычная, происходит нитрование, сопровождаемое окислением. При этом получается: 73% непрореагировавшего 3,5-динитротолуола, 11% — 2,3,5- или ε-тринитротолуола [27], 2% — 3,4,5- или δ-тринитротолуола [28] и 14% теряется вследствие окисления [8]:



ε-тринитротолуол

δ-тринитротолуол.

Температуры затвердевания изомеров тринитротолуола показаны в табл. 18 [8, 29].

Таблица 18

Изомеры	Температура затвердевания °С
γ (2,4,5 или 3,4,6)-Тринитротолуол	102,3
β (2,3,4)-Тринитротолуол	110,3
η (2,3,6)-Тринитротолуол	109,8
ε (2,3,5)-Тринитротолуол	95,2
δ (3,4,5)-Тринитротолуол	132,0

Удельные веса всех изомеров равны примерно 1,62; температура вспышки 290—310°; в бомбе Трауцля они дают одинаковое расширение и на копре обнаруживают почти одинаковую чувствительность к удару.

Технический тротил, кроме нитропроизводных толуола, содержит еще в небольшом количестве продукты окисления и осмоления, а также продукты нитрования примесей толуола.

Из продуктов окисления в тротиле имеются вещества фенольного характера, являющиеся нитрокрезолами, и производные дифенила или стильбена [30]. При более сильных окислительных процессах, связанных с окислением метильной группы толуола, из α и других изомеров тринитротолуола образуются тринитробензойные кислоты. Симметричная тринитробензойная кислота при нагревании довольно легко отщепляет CO_2 и превращается в тринитробензол, что происходит главным образом при промывке тротила горячей водой. Несимметричные тринитробензойные

кислоты при кипячении с водой гидролизуются с образованием динитро оксибензойных кислот.

Количество продуктов окисления, содержащихся в отработанных кислотах тротилового производства, возрастает от стадии к стадии и в третьей стадии составляет около 5% от веса полученного тротила сырца. Продуктами окисления в основном являются нитробензойные кислоты, содержится также небольшое количество нитрокрезолов.

При жестких условиях обработки (длительное время контакта или высокая температура, порядка 120°) тротил сильно окисляется нитросмесью состава: 84,05% H_2SO_4 и 16,65% HNO_3 (потеря в весе за 1 час составляет около 10%). Снижение содержания в кислотной смеси азотной кислоты и снижение температуры уменьшают окислительные процессы. Снижение температуры на 10° (в интервале 85—115°) уменьшает интенсивность окислительных процессов почти в два раза.

В результате окислительных процессов, связанных с разрушением бензольного ядра, при нитровании динитротолуола образуется тетранитрометан, придающий тротилу запах окислов азота

Установлено [31], что при нитровании технического динитротолуола происходит окисление с выделением газообразных продуктов, преимущественно окиси углерода и углекислоты; предполагают, что это окисление происходит не за счет тринитротолуола, а динитротолуола.

Основными примесями тротила, содержащимися в нем в значительных количествах, являются его изомеры и динитротолуолы. Так как изомеры тротила, а также частично и динитротолуолы образуются из мета нитротолуола, то этот последний и является главным источником примесей тротила. Действительно, если подвергнуть нитрованию мононитротолуол, освобожденный от мета-изомера, то без дальнейшей очистки можно получить тротил с температурой затвердевания около 79°.

Содержащиеся в тротиле сырце несимметричные тринитротолуолы и другие примеси снижают температуру затвердевания тротила до 75—77°, образуя с α-тринитротолуолом многокомпонентные эвтектические сплавы с низкой температурой плавления. Некоторые из этих сплавов при нормальной температуре жидкие, имеют маслообразный вид, вследствие чего их называют тротиловым маслом.

При хранении боеприпасов, снаряженных тротилом сырцом, наблюдается вытекание тротилового масла, приводящее к снижению плотности и прочности разрывного заряда, что делает такие боеприпасы опасными и неполноценными при стрельбе (отказы). У артиллерийских снарядов и мин это может быть причиной преждевременных взрывов при выстреле. Неполные взрывы и отказы обычно объясняются тем, что маслянистые примеси, заполняя зазор между взрывателем и разрывным зарядом, загораживают последний, а в случае проникновения во взрыватель пропитывают детонатор и делают его плохо восприимчивым к капсюлю-детонатору. Преждевременные же разрывы можно объяснить тем, что при вытекании из снарядов маслянистых примесей нарушается монолитность разрывного заряда, он становится пористым, вследствие чего при выстреле могут произойти опасные перемещения взрывчатого вещества.

Вследствие указанных причин неочищенный тротил может применяться только для изготовления взрывчатых смесей, предназначенных к быстрому употреблению, например, для взрывных работ. Тротил же идущий для снаряжения боеприпасов, подлежащих длительному хранению, должен быть обязательно подвергнут очистке. Для снаряжения боеприпасов применяется очищенный тротил, представляющий собой почти чистый симметричный 2,4,6- или α-изомер тринитротолуола

2, 4, 6- или α-тринитротолуол представляет собой белое (желтеющее на свету) вещество, имеющее две полиморфные кристаллические формы.

Рентгенографическое изучение 2, 4, 6-тринитротолуола показало, что это соединение может существовать в моноклинической и орто-ромбической формах. Эле

ментарная ячейка моноклинической формы имеет размеры a 21,35 ± 0,55 b 0,05 ± ± 0,03 c 14,96 ± 0,05 Å и β = 111,15 ± 15, а орто-ромбической — a = 20,7 ± 0,68, b = 6,09 ± 0,54, c = 15,03 ± 0,07 Å [32].

Температура затвердевания 2, 4, 6-тринитротолуола — 80, 85°, уд. вес 1,663, расплавленного (при 82°) 1,467. Гравиметрическая плотность кристаллического тринитротолуола 0,9—1,0.

Плотность прессованного α-тринитротолуола зависит от давления и изменяется от 1,54 до 1,62 при изменении давления от 1450 до 4350 *кг/см*². Плотность отливки, полученной при быстром охлаждении и при перемешивании расплавленного α-тринитротолуола, колеблется в пределах 1,55—1,60, причем добавление незначительных количеств других нитросоединений, нарушающих правильную кристаллизацию α-тринитротолуола, способствует увеличению плотности отливки.

Плотности твердого и жидкого тринитротолуолов при различных температурах приведены в работе Левиса [33]. Данные о скоростях линейной кристаллизации тротила, содержащего различные количества динитротолуола или других ароматических нитросоединений, см. в работе [34].

Скрытая теплота плавления α-тринитротолуола 21,41 *кал/г*, теплота кристаллизации 5,6 *ккал/моль* [29], теплопроводность при 25° 0,00055 *кал/сек/см °С*. Упругость пара тротила при различной температуре дана в работе [35].

Гигроскопичность α-тринитротолуола составляет около 0,05%, поэтому при его хранении не требуется герметической укупорки.

Растворимость α-тринитротолуола в воде низкая. Так, при 15° в 100 частях воды растворяется 0,02 частей, а при 100° в 100 частях воды растворяется 0,15 частей α-тринитротолуола.

Малая растворимость α-тринитротолуола в воде является благоприятным свойством, облегчающим водную промывку его от кислот. Тем не менее и эта растворимость влечет за собой, с одной стороны, потери продукта и, с другой стороны, загрязнение воды. Воду с содержанием 0,15% α-тринитротолуола нельзя спускать в водоемы, поэтому до спуска в водоемы ее подвергают охлаждению и отстаиванию с целью выделения основной массы растворенного тротила.

В органических растворителях α-тринитротолуол растворяется достаточно хорошо, лучшими растворителями его являются пиридин, ацетон, бензол, толуол, хлороформ. Плохо растворяется α-тринитротолуол в эфире и сероуглероде. Растворимость α-тринитротолуола в различных растворителях показана в табл. 19 [36].

Таблица 19

Температура °С	Растворимость (в 100 *г* растворителя) α-тринитротолуола в *г*									
	вода	пиридин	толуол	ацетон	бензол	дихлорэтан	четыреххлористый углерод	этиловый спирт 95%-ный	эфир	сероуглерод
0	0,01	—	28	57	13	—	0,2	0,6	—	—
15	0,012	—	45	92	50	—	0,5	1,1	2,8	0,3
20	0,013	—	55	100	67	—	—	1,2	3,3	0,5
25	0,015	158	67	132	88	70	0,8	1,5	—	—
30	0,017	—	84	156	113	100	—	1,8	4,6	0,8
35	0,022	215	104	187	144	—	1,3	2,3	—	—
50	0,047	370	208	376	284	300	3,2	4,6	—	—
60	0,067	600	367	600	478	—	6,9	8,3	—	—
70	0,087	1250	826	1350	1024	—	17,3	15,1	—	—
75	0,097	2460	1635	2678	2028	—	24,3	19,5	—	—
100	0,147	—	—	—	—	—	—	—	—	—

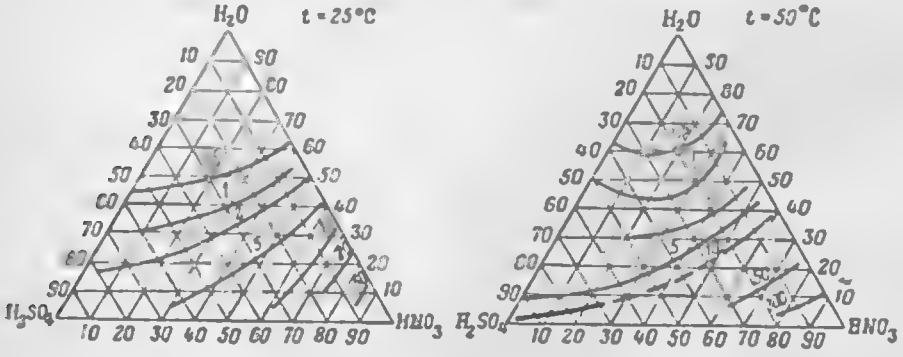
Лучшим для целей кристаллизации является тот растворитель, который обладает достаточно высокой растворяющей способностью при повышенной температуре и относительно низкой при обычной температуре. Такими растворителями являются этиловый спирт и четыреххлористый углерод. Преимущество первого из них — меньшая токсичность, а преимущество второго — практическая негорючесть.

Тринитротолуол довольно хорошо растворяется в серной кислоте (см. табл. 20). Высокая растворимость α-тринитротолуола в серной кислоте является неблагоприятным свойством при нитровании, так как при отделении тротила от отработанной кислоты путем сепарации часть его остается в растворе.

Таблица 20

Температура °С	Растворимость α-тринитротолуола в % в серной кислоте различной концентрации в %						
	70	75	80	85	90	95	100
0	—	0,30	0,40	0,6	2,0	3,5	13,0
10	—	0,30	0,45	0,7	2,2	4,0	13,5
20	—	0,30	0,50	0,8	2,5	4,8	15,0
25	—	0,32	0,55	0,9	2,6	5,2	15,5
30	—	0,35	0,60	1,0	2,7	6,0	16,5
40	0,2	0,40	0,65	1,3	3,0	7,0	18,0
50	0,2	0,45	0,70	1,7	3,5	8,5	21,0
60	0,22	0,50	1,00	2,3	5,2	11,0	24,0
70	0,35	0,70	1,60	3,3	7,0	13,5	29,0
80	0,60	1,30	2,40	4,8	10,0	18,0	36,5

При добавлении к серной кислоте небольшого количества азотной кислоты в получающихся кислотных смесях растворимость α-тринитротолуола несколько уменьшается [37], бо́льшие количества азотной кис-



Фиг. 23. Растворимость α-тринитротолуола (α-ТНТ) в серно-азотных кислотных смесях в % при 25 и 50°.

лоты в кислотных смесях, наоборот, увеличивают растворимость α-тринитротолуола.

На фиг. 23 графически представлена растворимость α-тринитротолуола в серно-азотных кислотных смесях в зависимости от состава последних при 25 и 50°.

Растворимость α-тринитротолуола в азотной кислоте очень высокая даже для разбавленной кислоты (см. табл. 21). Это свойство используется в технике при очистке технического тротила путем перекристаллизации его из азотной кислоты.

Таблица 21

Концентрация HNO_3 %	Температура °С	Растворимость (в 100 г HNO_3) α-тринитротолуола в г	Концентрация HNO_3 %	Температура °С	Растворимость (в 100 г HNO_3) α-тринитротолуола в г
78,2	48	100	84,7	33	100
	53	150		41	150
	56	200		46	200
	59	250		54	300
	61	300	91,8	26	150
80,4	44	100		34	200
	50	150		45	300
	54	200		55	500
	56	250	97	31	235
82,5	38	100		47	376
	46	150		52	458
	50	200		57	650
	54	250		61	830
	56	300			

α-тринитротолуол обладает низкой реакционной способностью, что является большим его преимуществом как взрывчатого вещества.

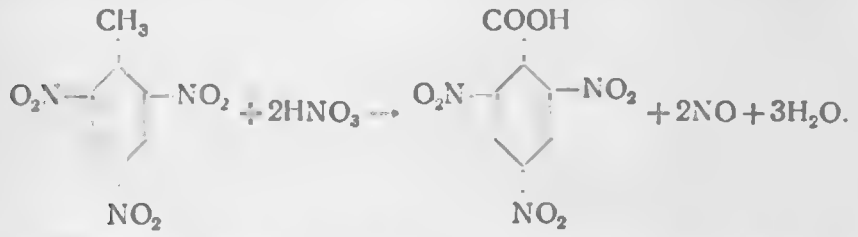
Будучи веществом нейтральным, он не реагирует с металлом снаряда, а малая реакционная способность позволяет применять его в смесях и сплавах с другими веществами, например, с аммонийной селитрой. Последнее обстоятельство позволяет увеличить количество взрывчатых веществ за счет использования смесей и сплавов на основе тротила.

α-Тринитротолуол образует эвтектику с тетрилом, содержащую 70,9 молярных процента α-тринитротолуола и плавящуюся при 68,82° [38], и с 2, 4, 6-тринитро-мета-ксилолом, содержащую 17,9 молярных процента α-тринитротолуола и плавящуюся при 78,7° [39]. Температуры плавления различных составов α-тринитротолуол-тринитрофенол см. в работе [40].

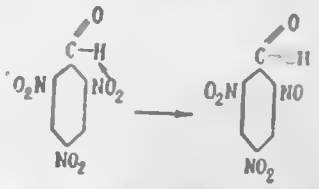
Поведение α-тринитротолуола по отношению к химическим реагентам различно. Так, концентрированная серная кислота, растворяя α-тринитротолуол при обычной температуре, с ним не взаимодействует.

При высокой температуре происходит окисление тротила. Так, нагревание 10 г тротила с 10 г концентрированной серной кислоты при 155° влечет небольшое газообразование с выделением SO_2. Тротил после 3,5 часа нагрева остается неизменным, приобретая слабо-коричневую окраску. При проведении этой же реакции в запаянной трубке через 3,5 часа наступает сильное разложение тротила, трубка разрывается и от тротила остается лишь черная сажеподобная масса. При 145° разложение начинается лишь после 6 час. Эти опыты указывают, что слабая реакция тротила с серной кислотой при повышенном давлении может сильно возрасти и закончиться полным его разложением.

Концентрированная азотная кислота не только растворяет α-тринитротолуол, но уже при 110° медленно окисляет его в тринитробензойную кислоту по уравнению:



Вполне вероятно, что процесс окисления идет через стадию образования тринитробензальдегида. Дальнейшее превращение альдегидной группы в карбоксильную группу может идти и в отсутствии окислителя. Известно что нитробензальдегиды вследствие высокой реакционной способности склонны к окислительно-восстановительному или самомолекулярному процессу, в результате которого образуются нитрозобензойные кислоты. Следовательно, в данном случае может идти реакция



в конечном итоге которой будет получена, по видимому, не динитронитрозобензойная кислота, а ее производные, связанные через нитрозо группы благодаря их высокой реакционной способности [41].

Концентрированная серно-азотная смесь при высокой температуре (115—130°) окисляет α-тринитротолуол с разрушением бензольного ядра; продуктом окисления, кроме газов, является тетранитрометан $C(NO_2)_4$.

С водой ни на холоду, ни при нагревании α-тринитротолуол не взаимодействует.

Покраснение тротила, сопровождающееся увеличением маслянистости, имеющее место в условиях заводской промывки, вызывается, очевидно, сильным перегревом тротила, содержащего примеси несимметричных тринитротолуолов при непосредственном воздействии на него острого пара и высокой температуры (порядка 150°). Большое влияние на покраснение тротила при промывке оказывает жесткость воды: содержащиеся в воде кальциевые соли образуют с тротилом темно-бурые металлические производные, разлагающиеся при кипячении с образованием продуктов конденсации.

α-Тринитротолуол взаимодействует с водными и спиртовыми растворами щелочей, образуя металлические производные темно-коричневого цвета, ошибочно называемые тротилатами так как под таким термином должны подразумеваться соли тротила и основания, а металлические производные тротила имеют иное строение.

На реакции взаимодействия со щелочами основаны колориметрические качественные и количественные [42, 43] способы определения α тринитротолуола и других его изомеров.

Качественная реакция проводится следующим образом: 1 *мл* 0,01% -ного спиртового раствора нитросоединения с 4 *мл* ацетона и одной каплей 2н. NaOH дает окраску, характерную для каждого изомера тринитротолуола, показанную в табл. 22.

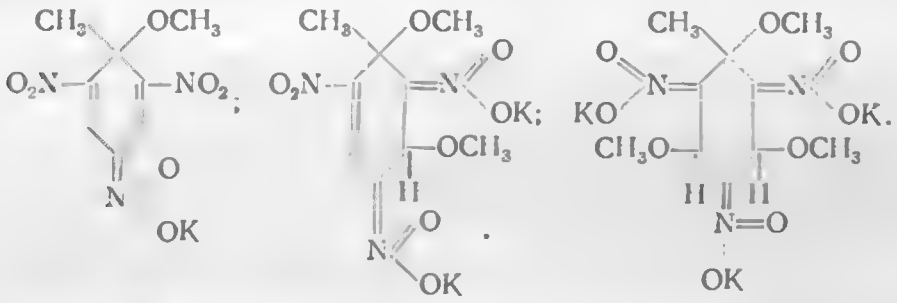
Удобнее всего металлические производные тротила получать действием алкоголята калия или натрия на раствор тротила в толуоле.

Исследования [44, 45] показали что к молекуле α-тринитротолуола в безводной среде может присоединяться до трех молекул алкоголята

Таблица 22

Изомеры тринитротолуола	Наблюдаемая окраска		Примечание
	сразу после слива	через 5 мин.	
α (2,4,6)-	Темно-красная	Темно-красная со слегка грязноватым оттенком	Через 15 мин. карминово-красная, через 30 мин. розовая, через 45 мин. бледно-розовая
γ (2,4,5)-	Голубовато-серая	Серая	Через 15 мин бледно-серая
β (2,3,4)-	Зеленая	Бледно-желтая, слегка красноватая	Через 30 мин. желтая
η (2,3,5)-	Розовато-белая	Почти бесцветная	Через 30 мин. бесцветная
δ (3,4,5)-	Интенсивно фиолетовая	Интенсивно-фиолетовая	Через 20 мин. бледно-коричневая, через 30 мин. бледно-желтая
ε (2,3,5)-	Карминно-красная	Карминно-красная	Через 15 мин. бледно-красная

(CH_3OK), которые имеют согласно Мейзенгеймеру [46] хиноидное строение:



Металлические производные α-тринитротолуола являются взрывчатыми веществами со значительно более низкой температурой вспышки и большей чувствительностью к удару, чем α-тринитротолуол. С увеличением числа присоединенных молекул алкоголята температура вспышки металлических производных понижается, так как для одноме таллического соединения она равна 148°, а для триметаллического 117°.

Вещества эти чрезвычайно нестойкие. И. В. Стефанович [44] наблюдал случаи, когда при нагревании в термостате вещество состава $CH\,C_6H_2(NO_2)_3 \cdot 2C_2H_5OK$ взрывалось при 50° после 15 мин. нагревания, а соединения $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \cdot 3C_2H_5OK$ — при 55° после 20 мин. нагревания.

Чувствительность металлических производных α-тринитротолуола к удару равна чувствительности инициирующих взрывчатых веществ.

Металлические производные α-тринитротолуола гигроскопичны и расплываются на воздухе. При действии на них разбавленных минеральных кислот α-тринитротолуол обратно не регенерируется, как это имеет место для тринитрофенолята, а происходит выделение окислов азота и темно-красных в сухом состоянии почти черных продуктов, не растворимых в воде, бензоле, эфире но хорошо растворимых в спирте. Эти черные продукты имеют переменный состав, зависящий от концентрации и свойств кислоты, а также и от продолжительности ее действия. Температура вспышки их 22[illegible]–260°, а по чувствительности к удару они близки к азиду свинца. Полагают, что при действии минеральных кислот на металлические производные α-тринитротолуола происходит внутримолекулярное окисление группы CH_3 за счет кислорода групп NO-

и последующая конденсация окисленных молекул в более сложные соединения — производные дибензила.

Водные растворы щелочей действуют на α-тринитротолуол несколько по иному. Если при действии на толуольный раствор α-тринитротолуола алкоголята натрия металлические производные выделяются в виде осадка постоянного состава, то при действии водного раствора щелочи на α-тринитротолуол последний в ней медленно растворяется, образуя темный раствор. После испарения воды из полученного раствора остается бурое (почти черное) вещество неизвестного состава, так как не вошедшую в реакцию щелочь не удается отмыть, не подвергая продукт взаимодействия разрушению.

Механизм реакций между водными щелочами и нитросоединениями изучен недостаточно. Установлено, что ряд реакций быстро следуют одна за другой. Одновременно или последовательно могут происходить реакции образования аддитивных соединений, продуктов замещения и продуктов конденсации [47].

Исследования взрывчатых свойств продуктов взаимодействия α-тринитротолуола с водным раствором КОН показывают, что температура вспышки их в зависимости от количества щелочи колеблется от 104 до 157°, а чувствительность к удару больше, чем у азида свинца.

α-тринитротолуол взаимодействует не только с сильными щелочами, но и с такой слабой щелочью, как NH_4OH.

И. В. Стефанович получал производные аминения двумя путями: путем растворения α-тринитротолуола в водном растворе аммиака или путем смешивания толуольного раствора α-тринитротолуола и спиртового раствора аммиака. При высушивании аммонийных производных в эксикаторе над серной кислотой наблюдается выделение окислов азота, что указывает на нестойкость этих соединений.

Твердый α-тринитротолуол взаимодействует и с газообразным аммиаком; процесс ускоряется в присутствии влаги и при понижении температуры [44, 48]. Если поместить α-тринитротолуол в сосуд с газообразным аммиаком, то происходит поглощение аммиака, при этом свойства α-тринитротолуола резко изменяются: сначала он краснеет, затем приобретает все более и более темную окраску, и, наконец, превращается в черную густую смолообразную массу, которая после высушивания превращается в пористое вещество. Это вещество не взрывается при ударе и с трудом сгорает при прокаливании. Промежуточный продукт взаимодействия α-тринитротолуола с газообразным аммиаком обладает большой чувствительностью к удару и низкой температурой вспышки (110°).

Вопрос об образовании металлических производных α-тринитротолуола имеет, помимо теоретического, и большое практическое значение. Раньше при промывке тротила применяли содовые растворы, а наряду с аммотолами — сплавы тротила с калиевой и натриевой селитрой. В 1916 г. на одном из заводов при сплавлении тротила с калиевой селитрой произошел взрыв. По заключению экспертизы взрыв явился следствием образования особо чувствительного металлического производного тротила [49].

Чувствительность аммотолов к удару весьма значительно повышается с увеличением времени хранения снаряженных ими снарядов. Наряду с повышением чувствительности аммотолов к удару в практике зарегистрированы случаи вспышки их при низкой температуре. Оставшиеся после войны снаряды, снаряженные аммотолами, были подвергнуты разрядке, во время выплавления аммотолов паром наблюдались случаи их воспламенения и горения. Повышение чувствительности к удару и понижение температуры вспышки аммотолов объясняется образованием соединений тротила с аммиаком, могущим выделяться из NH_4NO_3 при взаимодействии его с металлом корпуса снаряда. Во избежание образования опасных соединений тротила с аммиаком при аммотольном снаряжении необходимо хорошо изолировать аммотол от соприкосновения с металлом корпуса снаряда и взрывателя, применяя лакировку или футлярный способ снаряжения.

Изучение причин воспламенения при плавлении тротила [50] показало, что при действии свинца и железа на тротил в присутствии азотной кислоты образуются взрывчатые металлические соединения. Алюминий также дает

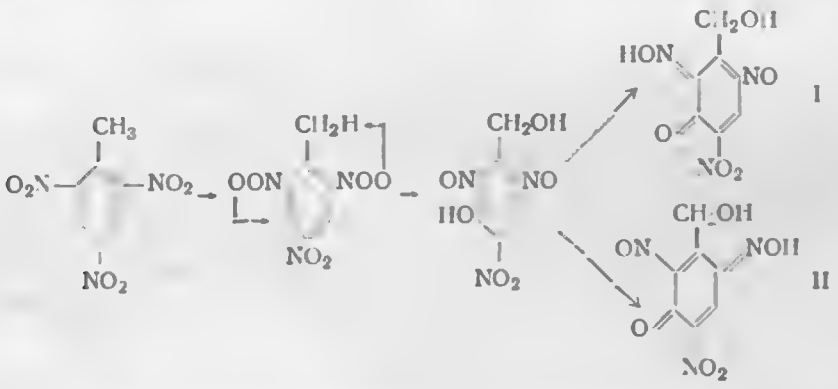
логичные соединения, но менее чувствительные к воспламенению. Присутствие таких солей в мастерских производства тротила может послужить причиной несчастных случаев.

Солнечный свет действует на α-тринитротолуол, вызывая его потемнение и изменение свойств (главным образом температуры затвердевания), что, по-видимому, связано с фотоизомеризацией (влияние ультрафиолетовых лучей на α-тринитротолуол [51]).

Меньшее влияние оказывает свет на температуру вспышки. Продукт облучения α-тринитротолуола имеет температуру вспышки 230° и чувствительность к удару 70%, т. е. превосходит чувствительность тетрила.

Г. Шульц и К. Гангули [52], подвергнув тротил длительному облучению солнечным светом, выделили из него «красный краситель» (краситель шерсть), представлявший собой смесь двух веществ, одно из которых — гигроскопичный коричневый порошок, легко растворимый в холодной воде и холодном ацетоне и не растворимый в эфире, бензоле и хлороформе, другое — черный аморфный порошок, труднее растворяющийся в воде и не растворимый в ацетоне и других органических растворителях. Оба вещества имели тот же элементарный состав и молекулярный вес, что и тротил. Отсюда авторы делают вывод, что оба вещества являются продуктами внутримолекулярной перегруппировки 2,4,6-тринитротолуола, что, по-видимому, следует считать справедливым, так как эти же вещества были получены при облучении тротила солнечным или ультрафиолетовым светом в атмосфере кислорода, в доступа азота и в вакууме. Пол ченные вещества, по-видимому, изомерные, так как спектры поглощения их почти одинаковы, а коричневое вещество, будучи растворено в ацетоне, постепенно превращается в черное. Все это дает основание предположить, что при действии света на α-тринитротолуол происходит его фотоизомеризация, которая связана с образованием хиноксимов и нитрозофенолов за счет перемещения кислорода нитрогрупп в ядро.

Фотоизомеризация проходит за счет нитрогрупп, стоящих в орто-положении с образованием двух изомерных соединений по схеме



I — производное орто-хиноксима: 4-нитро-2-нитрозо-1-оксиметил-5, 6-бензохинон-6-оксим (нерастворим в холодном ацетоне);

II — производное пара-хиноксима: 4-нитро-6-нитрозо-1-оксиметил-2, 5-бензохинон-2-оксим (растворим в холодном ацетоне).

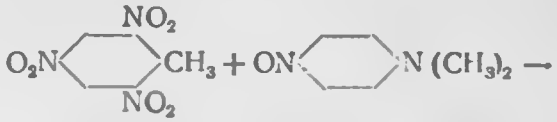
Явление фотоизомеризации идет исключительно за счет нитрогрупп, находящихся в положении 2 и 6, это доказывается тем, что из динитротолуолов лишь изомер 2, 6 дает аналогично α-тринитротолуолу два подобных ему продукта взаимодействия с солнечным светом.

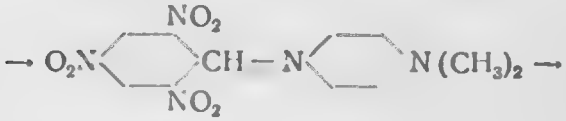
Павлик [53], принимая взгляды Шульца и Гангули на исходные данные, констатирует, что спектры поглощения веществ, образующихся из тротила при действии света, тепла, сульфитов и щелочей, весьма сходны и что это сходство, видимо, обусловлено сходством их химической структуры.

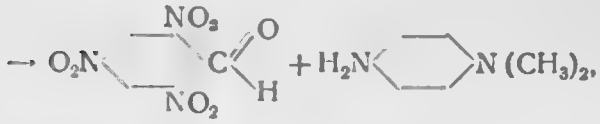
Свойство тротила изомеризоваться под влиянием солнечного света с образованием чувствительных соединений имеет только теоретический интерес, так как на практике тротил, будучи помещенным в объект или находясь в укупорке, не подвергается действию света.

α-Тринитротолуол посредством метильной группы (которая у него более активна, чем у несимметричных изомеров) способен реагировать

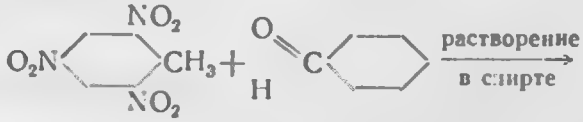
с рядом соединений [54], например, с пара-нитрозо-диметиланилином и бензальдегидом. В первом случае образуется тринитробензальдегид:

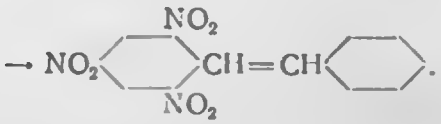






во втором — тринитропроизводное стильбена:





Тротил, подобно другим нитросоединениям, ядовит и при работе с ним необходимо соблюдать правила техники безопасности [55].

Взрывчатые свойства тротила [35]. Очищенный тротил представляет собой почти химически чистый α-тринитротолуол. Он является хорошим взрывчатым веществом: физически и химически стоек, легко прессуется и дает высокого качества отливки.

Основные взрывчатые свойства его следующие:

Чувствительность к удару (при p=10 *кг*, h=25 *см* и навеске 0,05 *г*; взрывается при падении 2 *кг* груза с высоты 100 *см*)	4—8% взрывов
Температура вспышки[1]	290°
Расширение в бомбе Трауцля	285 *мл*
Бризантность:	
по Гессу	16 *мм*
по Касту	3,9 *мм*
Скорость детонации (ρ=1,62)	7000 *м/сек*

Объем газообразных продуктов взрыва 730 *л/кг*, теплота взрыва 1010 *ккал/кг*, температура взрыва 3100°.

Восприимчивость к детонации прессованного тротила удовлетворительная. Предельный инициирующий заряд гремучей ртути для прессованного тротила равен 0,38 *г*. Литой тротил значительно менее восприимчив к детонации; он не детонирует от капсюля-детонатора № 8 и потому для его взрыва применяют промежуточные детонаторы.

В чистом виде тротил используют для снаряжения артиллерийских снарядов и авиабомб, а также для изготовления подрывных средств и промежуточных детонаторов. В Германии некоторые типы снарядов

---

[1] Согласно данным работы [35] 475°. Здесь за температуру вспышки принята температура, вызывающая взрыв за 5 сек.

среднего и крупного калибра (бронебойные и бетонобойные) снаряжались раздельно-футлярным способом флегматизированным тротилом.

Тротил широко применяется в виде сплавов с другими взрывчатыми веществами, главным образом с гексогеном, а также с динитронафталином. Наиболее широкое применение как для военных, так и для мирных целей имеют смеси тротила с аммонийной селитрой. Для снаряжения специальных боеприпасов, в частности, для снаряжения кумулятивных снарядов и мин применялись смеси из тротила с гексогеном, тротила с гексогеном и алюминиевой пудры Типичные составы смесей, применявшиеся в германской армии, приведены в табл. 23.

Таблица 23

Наименование смеси	Состав смеси		Объекты, в которых применялась смесь
Fp 50,50	Тротил Аммонийная селитра	50 50	Авиабомбы, снаряды, гранаты, мины
Трналеп 105	Тротил Гексоген Алюминий	70 15 15	Осколочно-зажигательные снаряды, мины и бомбы
Трналеп 106	Тротил Гексоген Алюминий	50 25 25	Осколочно-зажигательные снаряды, мины и бомбы
Аммонал Ду-1	Тротил Аммонийная селитра Алюминий	20 70 10	То же
S-1	Тротил Гексоген Алюминий	60 24 16	Морские снаряды, мины, торпеды
S-34	Тротил Гексоген Алюминий	65 20 15	Морские снаряды, мины, торпеды
Аммотекс	Тротил Гексоген Аммонийная селитра	40 10 50	Фугасные авиабомбы, торпеды
Тротил	Тротил	100	Инженерные боеприпасы (подрывные шашки, петарды и т. п.)

В Германии составы с большим содержанием аммонийной селитры не применялись, так как принятый там способ снаряжения заливкой не позволял увеличивать содержание аммонийной селитры свыше 50%.

§ 2. Технология производства тротила

Процесс получения тротила складывается из следующих стадий:

а) нитрование толуола до тротила;

б) водная промывка тротила от кислоты;

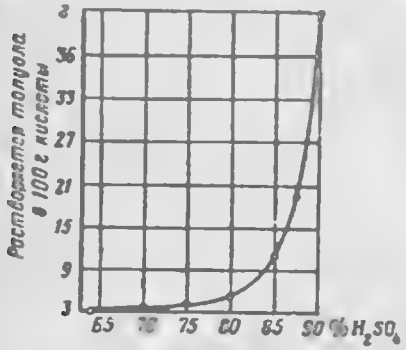
в) очистка тротила от примесей;

г) сушка тротила.

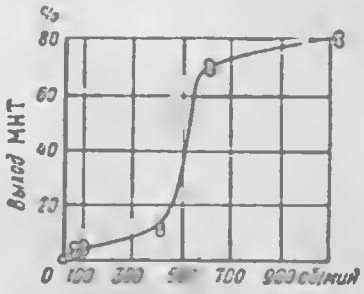
Отличительной чертой почти всех стадий производства тротила является жидкое агрегатное состояние полупродуктов и продукта в процессах вследствие осуществления их при температурах выше температур плавления указанных ранее веществ.

а) *Нитрование толуола до тротила*

Нитрование толуола до мононитротолуола [12, 20, 56, 57, 58, 59]. Изучение реакции нитрования толуола до мононитротолуола было направлено главным образом на снижение выхода мета-нитротолуола, чтобы в последующем получить тротил с меньшим содержанием примесей. Были исследованы также и некоторые характеристики нитро-



Фиг. 24. Растворимость толуола в серной кислоте различной концентрации при 55°.



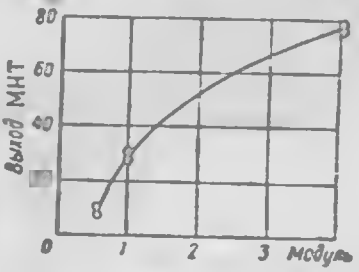
Фиг. 25. Влияние интенсивности перемешивания на скорость нитрования толуола.

вания толуола в гетерогенных условиях: растворимость, распределение компонентов между слоями, влияние перемешивания на скорость реакции и т. д.

Растворимость толуола в серной кислоте различной концентрации при 55° показана на фиг. 24, откуда видно, что до концентрации кислоты в 80% H_2SO_4, растворимость толуола очень низкая, а так как нитрование его обычно ведется кислотной смесью, содержащей более 20% воды, то, следовательно, оно проходит в гетерогенных условиях при малой растворимости толуола в минеральном слое.

Скорость нитрования толуола в гетерогенных условиях резко зависит от интенсивности перемешивания и модуля (отношения объемов минеральной и органической фаз). Влияние интенсивности перемешивания на степень пронитрованности толуола (при температуре 30° и модуле 3) кислотной смесью состава: 64% H_2SO_4; 11% HNO_3; 25% H_2O, фактором нитрующей активности ф. н. а.=69% при времени нитрования 30 мин. показано на фиг. 25. Влияние модуля на степень пронитрованности толуола (при температуре 30° кислотной смесью состава: 55% H_2SO_4; 27% HNO_3; 18% H_2O с фактором активности ф. н. а.=68% и при времени нитрования 50 мин.) показано на фиг. 26.

На фиг. 25 и 26 видно, что чем выше интенсивность перемешивания и больше объемная доля органического слоя, тем выше скорость реакции нитрования толуола.



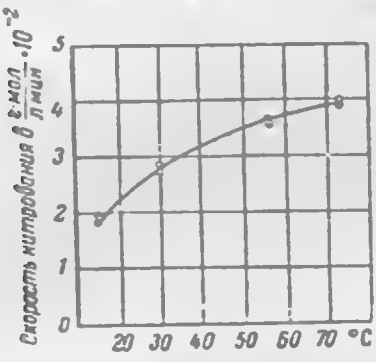
Фиг. 26. Влияние модуля на скорость нитрования толуола.

Коэффициент распределения азотной кислоты между толуольным и сернокислотным слоями (при 5° и концентрации H_2SO_4 70%) равен 0,066, при более низкой концентрации H_2SO_4 он равен нулю. Это указывает на то, что азотная кислота при гетерогенном нитровании толуола лишь в незначительной степени переходит в органический слой и поэтому доля протекающей там реакции практически равна нулю.

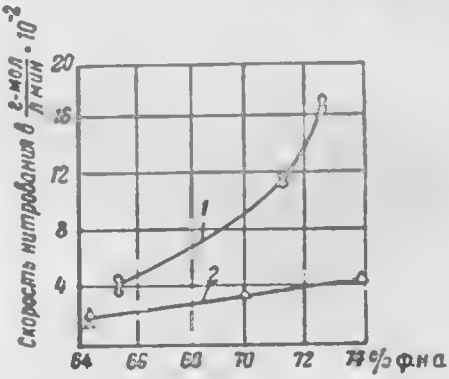
Низкая растворимость толуола в серной кислоте умеренных концентраций, отсутствие перехода азотной кислоты в органический слой, а

также резкая зависимость скорости реакции нитрования толуола от интенсивности перемешивания и объемной доли минерального слоя позволяют предположить, что реакция нитрования толуола в гетерогенных условиях протекает возле поверхности раздела слоев. Скорость в этом случае будет определяться концентрацией реагирующих компонентов на этой поверхности, которая в свою очередь определяется скоростью диффузии реагирующих компонентов из глубины слоя к поверхности раздела и скоростью отхода от нее продуктов реакции.

Указанные процессы, а также состояние реагирующих компонентов, зависят от температуры, концентрации кислотной смеси и интенсивности перемешивания. Зависимость скорости нитрования толуола от температуры (время 30 мин., ф. н. а. 70,9% о, модуль 7,9) показана на фиг. 27, от



Фиг. 27. Влияние температуры на скорость нитрования толуола.



Фиг. 28. Влияние фактора нитрующей активности (ф. н. а.) кислотной смеси на скорость нитрования толуола.

1—нитрование в гомогенной среде, *2*—в гетерогенной среде.

фактора нитрующей активности кислотной смеси (при температуре 55° и времени 30 мин.) на фиг. 28.

Изменение фактора нитрующей активности с 64,5 до 74% влечет изменение скорости в 2,2 раза. Сравнение величин скорости реакции нитрования толуола в гетерогенных и гомогенных условиях показывает, что скорость реакции в гетерогенных условиях меньше, чем в гомогенных. Так, для кислотной смеси с ф. н. а. = 73% о при 55° скорость реакции меньше в четыре раза.

Производство тротила усложняется в первой ступени нитрования нежелательным образованием мета-нитротолуола. Образование 5—6% этого изомера в дальнейшем приводит к образованию 5—6% несимметричных тринитротолуолов, загрязняющих тротил.

В табл. 24 показана зависимость температуры затвердевания тротила от содержания в нем несимметричных изомеров, полученных из мета-мононитротолуола [11].

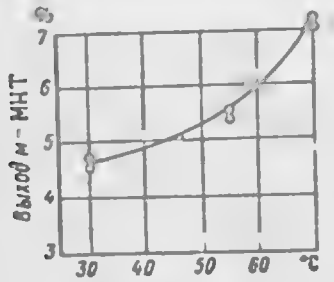
Таблица 24

Добавлено мета-мононитротолуола в %	0	2,11	3,22	4,58	5,75
Температура затвердевания тротила в °С	80,80	79,87	79,25	78,70	78,13

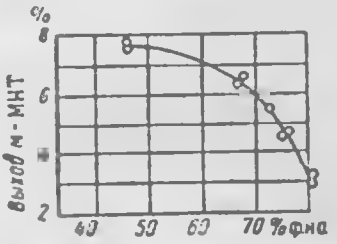
Температура затвердевания тротила снижается присутствующими несимметричными изомерами по следующей зависимости: $t_{зат.тр} = (80{,}80 - 0{,}465c)$, где c — содержание (в %) мета-нитротолуола в исходном мононитротолуоле.

Исследования показали, что выход мета-нитротолуола может быть уменьшен:

а) при снижении температуры нитрования (см данные табл. 25 и фиг 29, где показано влияние температуры на изомерный состав мононитротолуола при нитровании толуола кислотной смесью с ф. н. а.=72,5%



Фиг. 29. Влияние температуры на выход мета-нитротолуола (м-МНТ).



Фиг 30 Влияние фактора нитрующей активности (ф. и. а.) на выход мета-нитротолуола (м-МНТ).

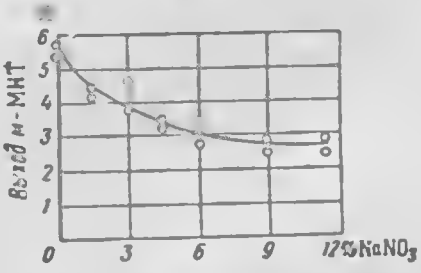
в течение 100 мин.) Снижение температуры с 70° до 30° вызывает уменьшение выхода мета-нитротолуола в 1,6 раза;

Таблица 25

Температура в °С	30	55	70
Состав мононитротолуола в %			
пара-	35,0	34,9	32,3
мета-	4,6	5,3	7,5
орто-	60,4	59,8	60,2

б) при увеличении фактора нитрующей активности кислотной смеси (на фиг 30 показано влияние ф. и. а. на выход мета-нитротолуола при нитровании толуола в течение 100 мин. кислотной смесью, содержащей 10% HNO_3 при температуре 55°); при повышении ф. н. а. с 68,5% до 82,7% выход мета-нитротолуола снижается в 2,4 раза;

в) при введении в кислотную смесь нитрита натрия (данные табл. 26 и фиг. 31, где показано влияние количества $NaNO_2$ на выход мета-нитротолуола при нитровании толуола кислотной смесью, с ф. н. а.= =73%, содержащей 10% HNO_3 при 55° в течение 100 мин.); добавка нитрита натрия вызывает уменьшение количества мета-нитротолуола почти в два раза.



Фиг 31 Влияние нитрита натрия на выход мета-нитротолуола (м МНТ).

Оптимальное количество нитрита натрия, обеспечивающее получение тротила с максимальной температурой затвердевания 79°, при дальнейшем нитровании мононитротолуола до тринитротолуола составляет около 6% Дальнейшее повышение добавки нитрита натрия влечет появление в тротиле продуктов окисления и продуктов нитрования в боковой цепи, снижающих температуру затвердевания тротила

Таблица 26

$NaNO_2$ в %	0	1,5	3,0	4,5	5,9	7,2	8,6	11,0
Выход мета-мононитротолуола в %	5,4	4,3	4,1	3,5	2,8	—	2,7	2,6
Температура затвердевания тринитротолуола в °С	78,0	78,00	78,75	78,75	78,93	78,45	78,20	77,9

Влияние нитрата натрия на выход мета-нитротолуола можно объяснить с позиции Брауна и др. [60], считающих (правда для случая алкилирования), что количество образующегося мета-изомера характеризуется избирательностью действия заместителя, атакующего толуол. При этом, чем более активен реагент, тем в большей степени идет замещение в мета-положение. Активность же атакующего реагента определяется степенью его электрофильности. Если принять, что при добавлении $NaNO_2$ нитрование толуола будет идти не только за счет катиона $NO_2^{\oplus}$ (образующегося из HNO_3), но и за счет $NO^{\oplus}$ и NO_2 (образующихся из $NaNO_2$), то реакция с последними, как менее электрофильными реагентами, должна привести к меньшему выходу мета-нитротолуола.

В результате этих исследований установлены следующие закономерности процесса нитрования толуола до мононитротолуола в гетерогенных условиях:

а) скорость процесса, по-видимому, определяется скоростью диффузии компонентов к зоне реакции, так как нитрование идет главным образом на поверхности раздела слоев;

б) скорость нитрования в гетерогенных условиях сравнительно мало зависит от температуры, в то же время с понижением температуры снижается выход мета-нитротолуола. Следовательно, целесообразно проведение нитрования толуола при низкой температуре. Это будет способствовать снижению выхода мета-нитротолуола и сравнительно мало повлияет на скорость нитрования;

в) повышение фактора активности кислотной смеси способствует снижению содержания мета-нитротолуола и повышению качества тротила сырца;

г) целесообразно применение наиболее интенсивного перемешивания с целью увеличения скорости реакции, особенно при низкотемпературном режиме нитрования. Это приведет к увеличению производительности системы.

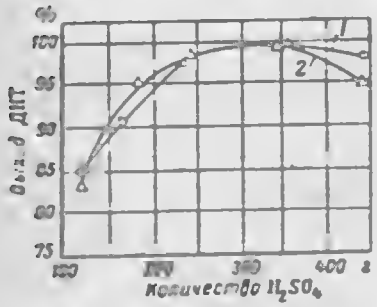
Нитрование мононитротолуола до динитротолуола [58, 59, 61]. Исследованием реакции нитрования мононитротолуола до динитротолуола занимались мало, что до некоторой степени понятно, так как в производстве тротила эта стадия является средним звеном между первой и третьей. Из первой стадии туда поступает мононитротолуол, а из третьей серная кислота в виде отработанной кислоты. Нитрование мононитротолуола до динитротолуола обычно проводят, используя всю отработанную кислоту от третьей стадии и крепкую или слабую азотную кислоту. Больших затруднений в производстве эта стадия не составляет.

В работе Кобе и сотрудников [61] изучено влияние различных факторов на нитрование орто- и пара-нитротолуолов до динитротолуола. Ими установлено, что орто- и пара-нитротолуолы нитруются практически с одинаковой скоростью.

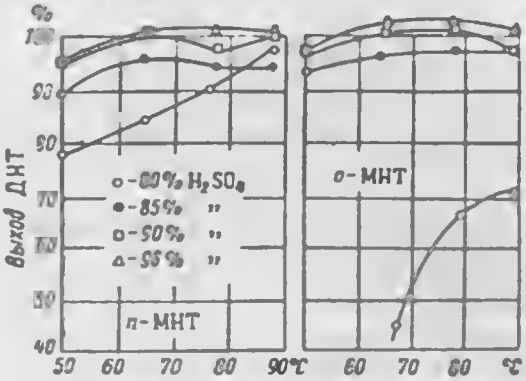
При оптимальных условиях процесса выход динитротолуола из орто-нитротолуола равен 100%, а из пара-нитротолуола 98%. Оптимальные условия следующие:

	Орто-нитротолуол	Пара-нитротолуол
Число частей H_2SO_4 на 1 часть мононитротолуола	1,25—1,75	1,75
Концентрация H_2SO_4 в %	90	90
Температура в °С	50	65
Длительность реакции в мин.	15—20	15—20

На фиг. 32 показано влияние на выход динитротолуола количества 90%-ной серной кислоты; на фиг. 33 и 34 — температуры и концентрации серной кислоты и на фиг 35 времени и температуры (нитрование в последнем случае проводилось в среде 80%-ной H_2SO_4).



Фиг 32 Влияние количества 90%-ной серной кислоты на выход динитротолуола (ДНТ). Нитрование отдельных изомеров мононитротолуола (МНТ). *1*—п-МНТ, *2*—о-МНТ.

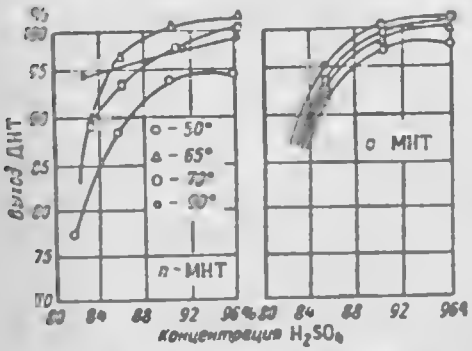


Фиг. 33. Влияние температуры на выход динитротолуола (ДНТ) Нитрование орто- и пара-мононитротолуолов (МНТ) в среде серной кислоты различной концентрации.

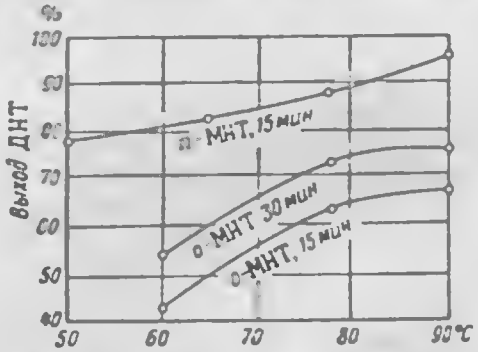
А. Г Горстон и А. И Труфановой выявлены следующие закономерности гетерогенного нитрования пара-нитротолуола.

Нитрование пара-нитротолуола идет с заметной скоростью при 70° кислотной смесью, имеющей фактор нитрующей активности 72%. Увеличение его до 79,84% повышает скорость в пять раз (данные табл 27 и фиг 36 характеризуют влияние фактора нитрующей активности кислотной смеси на скорость нитрования пара-нитротолуола при 70°).

На фиг 37 и 38 приведены зависимости скорости нитрования пара-нитротолуола от температуры и интенсивности перемешивания. Нитрование пара-нитротолуола проводилось смесью состава. 73% H_2SO_4; 4% HNO_3; 23% H_2O в течение 30 мин. В первом случае температура изменялась, во втором — была постоянной (70°).



Фиг 34. Влияние концентрации серной кислоты на выход динитротолуола (ДНТ) Нитрование орто- и пара-мононитротолуолов (МНТ).



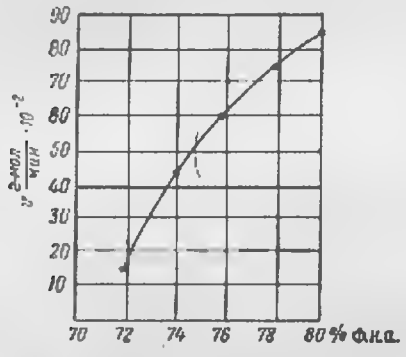
Фиг 35 Влияние температуры на выход динитротолуола (ДНТ). Нитрование орто- и пара-мононитротолуолов (МНТ)

Данные этих опытов показывают, что скорость реакции нитрования мононитротолуола в гетерогенных условиях, так же как и толуола, зависит от интенсивности перемешивания (величины поверхности раздела слоев). Однако эта зависимость несколько менее резкая, чем для толуола.

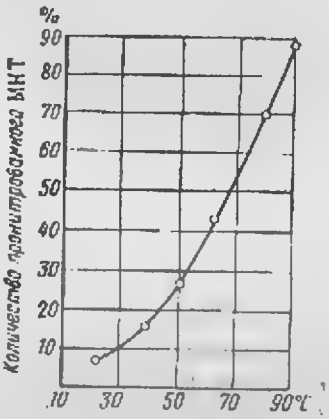
Таблица 27

Фактор нитрующей активности в %	71,83	74,07	75,92	77,77	79,84
$v\frac{\text{г-мол}}{\text{л мин}}\cdot 10^{-2}$	16,3	42,9	60,6	74,4	85,0
Количество пронитрованного мононитротолуола в %	17,8	46,5	65,1	78,7	88,8

Зависимость скорости нитрования мононитротолуола в гетерогенных условиях от интенсивности перемешивания указывает на то, что нитрование в значительной степени протекает возле поверхности раздела слоев. Наряду с этим идет нитрование и в минеральном слое, где концентрация мононитротолуола в условиях процесса, достаточно высокая (см. растворимость мононитротолуола в серной кислоте, стр. 84).



Фиг. 36. Влияние фактора нитрующей активности кислотной смеси (ф. н. а.) на скорость нитрования пара-нитротолуола при 70°.



Фиг. 37. Влияние температуры на скорость нитрования пара-нитротолуола (МНТ).

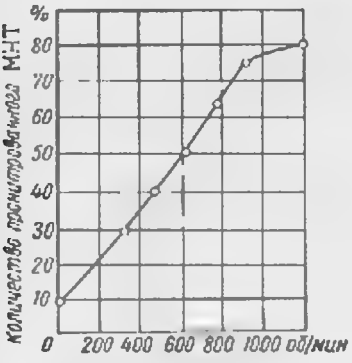
Нитрование динитротолуола до тринитротолуола [59, 62, 63, 64, 65]. Нитрование динитротолуола является наиболее медленной стадией процесса получения тротила вследствие резкого торможения скорости вступления третьей нитрогруппы двумя другими нитрогруппами, уже имеющимися в бензольном ядре. Это наглядно видно на примере нитрования динитротолуола концентрированной азотной кислотой, которая взаимодействует с ним с незначительной скоростью. Повышение температуры мало изменяет эту скорость, а лишь способствует развитию сильных окислительных процессов [62, 65]. Серно-азотные смеси, особенно концентрированные, нитруют динитротолуол с большей скоростью, чем чистая азотная кислота.

Скорость реакции нитрования в гомогенных условиях зависит от концентрации серной кислоты и, по Беннету и Брэнду [63], следует закономерности, показанной на фиг. 39. Авторы проводили нитрование 0,4 моля динитротолуола 0,2 молями HNO_3, растворенной в 16,8 молях H_2SO_4 различной концентрации, при 90°.

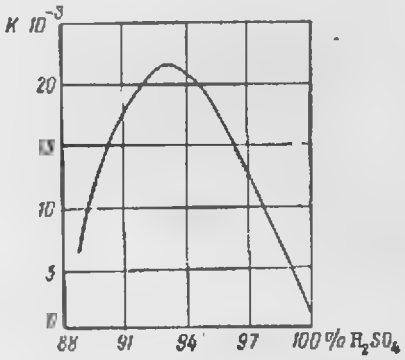
Указанная закономерность согласно работе Е. Ю. Орловой [59, 65] изменяется при увеличении концентрации HNO_3 в кислотной смеси. Как видно из фиг. 40, скорость нитрования при 90° динитротолуола, взятого в количестве 0,70 молей 3,8 молями HNO_3, растворенной в 12 молях H_2SO_4,

увеличивается при переходе от 87 до 100% H_2SO_4. Максимум скорости нитрования в пределах этих концентраций отсутствует.

Путем расчета нетрудно показать, что в серно-азотных смесях с большим количеством HNO_3 только часть ее превращена в активную



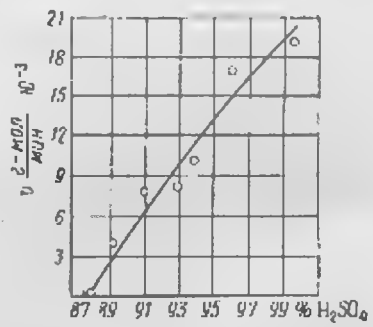
Фиг. 38. Влияние интенсивности перемешивания на скорость нитрования пара-нитротолуола (МНТ).



Фиг. 39. Влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования динитротолуола в гомогенных условиях (кислотные смеси с малым содержанием HNO_3).

нитрующую форму NO_2^+. По мере увеличения концентрации H_2SO_4 доля NO_2^+ увеличивается и скорость нитрования соответственно растет. Максимум скорости нитрования в этих условиях, очевидно, сдвинется в область более высоких концентраций серной кислоты.

В производстве тротила нитрование динитротолуола, так же как толуола и мононитротолуола, осуществляется в гетерогенных условиях. Скорость процесса в этом случае складывается из скоростей процессов диффузии реагирующих компонентов из одного слоя в другой и затем нитрования. Общая скорость определяется скоростью наиболее медленного процесса. Если скорость нитрования больше скорости диффузии, то обычно реакция протекает на поверхности раздела, как это имеет место для случая нитрования толуола и мононитротолуола. При малой скорости нитрования реакция будет происходить в объеме того слоя, в котором имеются реагирующие компоненты.



Фиг. 40. Влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования динитротолуола в гомогенных условиях (кислотные смеси с большим содержанием HNO_3).

На фиг. 41 видно, что скорость нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях больше некоторой величины и практически не зависит от интенсивности перемешивания (нитрование проводили в течение 40 мин. кислотной смесью состава: 81% H_2SO_4, 16% HNO_3, при температуре 90° и модуле 1,5). Это позволяет считать, что основная часть нитрования динитротолуола идет не на поверхности раздела, а в объеме слоев. Перемешивание же необходимо для облегчения диффузии реагирующих компонентов в зону реакции.

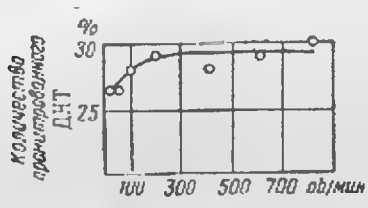
Динитротолуол хорошо растворяется в серной кислоте, тротил растворяется в ней значительно хуже (данные растворимости при 100° приведены в табл. 28 и фиг. 42).

Растворимость сплавов динитротолуол—тринитротолуол лежит между величинами растворимости чистого динитротолуола и чистого тринитротолуола и зависит от состава сплава. С увеличением содержания тро-

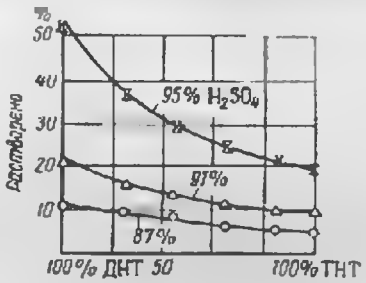
Таблица 28

Содержание динитротолуола в сплаве с тротилом %	Растворимость сплава в % в серной кислоте различной концентрации в %		
	87	91	95
100	10,7	21,5	54,0
76	9,0	16,0	36,0
55	8,7	14,7	30,4
35	7,7	12,0	25,7
16,6	6,9	11,5	22,5
0	6,1	10,6	19,7

тила растворимость сплава уменьшается. Значительное снижение растворимости наблюдается при добавлении к динитротолуолу 20—30% тротила. Дальнейшее изменение растворимости происходит более плавно и снижается пропорционально увеличению содержания тротила в сплаве.



Фиг. 41. Влияние интенсивности перемешивания на скорость нитрования динитротолуола (ДНТ).



Фиг. 42. Растворимость динитротолуола (ДНТ) и его сплавов с тринитротолуолом (ТНТ) в серной кислоте различной концентрации.

Растворимость продуктов сильно зависит от концентрации серной кислоты и значительно меньше от температуры.

При частичном растворении сплава динитротолуол тротил происходит распределение динитротолуола между слоями. Динитротолуол как продукт, обладающий большей растворимостью, в большем количестве переходит в минеральный слой, чем тротил. Таким образом, минеральный слой по сравнению с органическим обогащается динитротолуолом. Тем не менее, коэффициент распределения динитротолуола вследствие низкой растворимости сплавов в серной кислоте очень мал (0,3—0,4), что указывает на сравнительно небольшую концентрацию динитротолуола в минеральном слое.

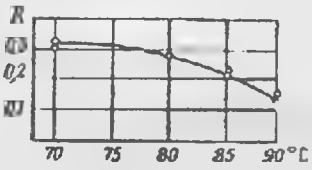
Зависимость коэффициента распределения динитротолуола и растворимости сплава динитротолуол—тротил 50/50% в 90%-ной H_2SO_4 от температуры показана в табл. 29 и на фиг. 43, а на фиг. 44 показано влияние на коэффициент распределения концентрации серной кислоты при 90°.

Коэффициент распределения азотной кислоты между минеральным и органическим слоями для случая нитрования динитротолуола в среде 93% H_2SO_4 при 90° (см. данные табл. 30, где приведено влияние количе-

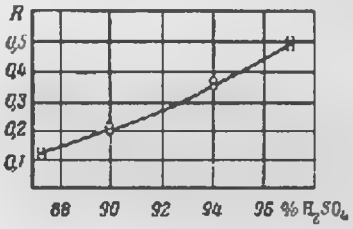
Таблица 29

Температура в °С	70		80		85		90	
Растворено сплава в %	16,8	18,2	19,0	17,9	19,3	19,3	18,0	19,0
В том числе:								
динитротолуола	13,8	13,2	13,4	12,9	12,1	11,9	10,5	8,9
тринитротолуола	3,0	5,0	5,6	5,0	7,2	7,4	7,5	10,1
Коэффициент распределения (R)								
% динитротолуола в минеральном слое / % динитротолуола в органическом слое	0,32	0,31	0,31	0,29	0,26	0,26	0,22	0,18

ства HNO_3 в кислотной смеси на скорость нитрования динитротолуола) равен примерно единице, что указывает на большую степень поглощения азотной кислоты органическим слоем.



Фиг. 43. Влияние температуры на коэффициент распределения R динитротолуола между минеральным и органическим слоями.



Фиг. 44. Влияние концентрации серной кислоты на коэффициент распределения R динитротолуола между минеральным и органическим слоями.

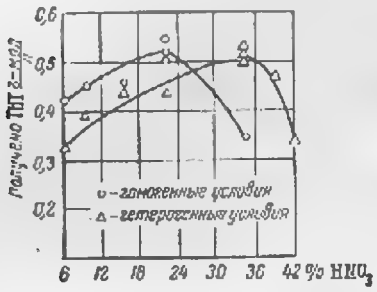
Таблица 30

Содержание азотной кислоты в кислотной смеси в %	6,1	9,3	16,7	22,7	35,6	35,6	35,6	38,8	41,5
Получено тринитротолуола $\frac{г\text{-}мол}{л}$: гомогенные условия	0,420	0,455	0,510	0,535	0,375	0,361	—	—	—
Получено тринитротолуола $\frac{г\text{-}мол}{л}$: гетерогенные условия	0,326	0,394	0,450	0,435	0,550	0,535	0,524	0,492	0,357
Коэффициент распределения HNO_3: % HNO_3 в минеральном слое / % HNO_3 в органическом слое	1,24	1,20	1,62	0,84	0,99	0,99	0,99	0,91	1,05

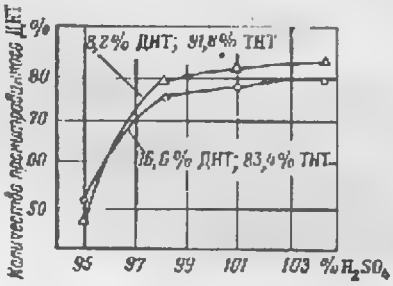
В гомогенных и гетерогенных условиях с увеличением концентрации HNO_3 в кислотной смеси скорость реакции увеличивается до известного предела, а затем падает (см. табл. 30 и фиг. 45). В гетерогенных условиях максимум отодвигается в сторону смесей, содержащих больше HNO_3. Подсчет концентрации HNO_3 в минеральном слое по коэффи-

циенту распределения показывает, что она равна той же величине, что и концентрация HNO_3, при которой скорость нитрования в гомогенной среде достигает максимума.

Таким образом, при нитровании в гетерогенных условиях снижение концентрации HNO_3 в минеральном слое уменьшает скорость нитрования динитротолуола, основная масса которого нитруется, по-видимому, в минеральном слое. Вследствие этого, как видно из табл. 30, уменьшение скорости нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях по сравнению со скоростью в гомогенных условиях явно заметно при небольшом количестве HNO_3. В этом случае, очевидно, благодаря значительному растворению в органическом слое азотной кислоты, последняя остается в минеральном слое в очень малом количестве. При большом избытке азотной кислоты резкой разницы в степени пронитрованности



Фиг. 45. Влияние содержания HNO_3 в кислотной смеси на скорость нитрования динитротолуола до тринитротолуола (ТНТ).



Фиг. 46. Влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования динитротолуола (ДНТ), находящегося в сплаве с тринитротолуолом (ТНТ).

динитротолуола в гетерогенной и гомогенной средах не наблюдается, так как, несмотря на растворение ее в органическом слое, в минеральном слое остается избыточное, против необходимого для нитрования, количество азотной кислоты, поэтому имеет место высокая пронитрованность.

Максимум скорости нитрования при определенной концентрации серной кислоты и небольшом количестве HNO_3, как это имеет место в гомогенных условиях, в гетерогенных условиях отсутствует (см. данные табл. 31 и фиг. 46, где показано влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования при 100° динитротолуола, находящегося в сплаве с тринитротолуолом, кислотными смесями, содержащими 10% HNO_3).

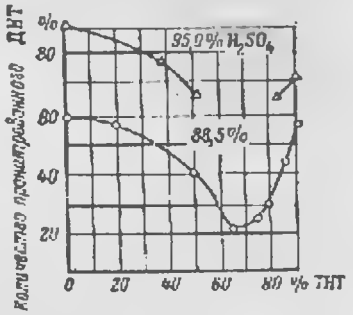
Таблица 31

Содержание тринитротолуола в исходном динитротолуоле %	Пронитровано динитротолуола за 30 мин. в % при концентрации H_2SO_4 в %					
	87	91	95	98	101	104
0	7,8	21,0	22,0	—	—	—
24	7,1	19,5	22,0	—	—	—
45	2,0	18,2	22,0	—	—	—
64	0	17,5	27,5	—	—	—
84	0	26,0	48,3	74,0	75,0	78,4
92	—	—	47,0	81,1	82,7	83,9

Тринитротолуол также оказывает значительное влияние на скорость нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях, причем влияние его несколько своеобразно. На фиг. 47 показано влияние тротила на скорость нитрования динитротолуола при 90° кислотными смесями. Именно, добавка до 66–70% тринитротолуола к нитруемому динитротолуолу вызывает падение степени пронитрованности более чем в два раза. Дальнейшее увеличение добавки вызывает увеличение степени пронитрованности динитротолуола, которая при содержании в сплаве 91% тринитротолуола почти равна степени пронитрованности чистого динитротолуола.

На основании указанных данных можно представить следующий механизм реакции нитрования толуола до тротила в гетерогенных условиях.

Нитрование толуола до мононитротолуола и мононитротолуола до динитротолуола в гетерогенных условиях в значительной степени является «поверхностной» реакцией, что следует из зависимости скорости ее от интенсивности перемешивания. Реакция нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях не ограничивается одной поверхностью раздела (о чем свидетельствует малая зависимость ее скорости от интенсивности перемешивания), а значительно распространяется в глубь минерального слоя (основная часть реакции протекает в минеральном слое). Реагирующие компоненты — динитротолуол и азотная кислота распределяются между слоями в соответствии с растворимостью в них и с соотношением объемов слоев. В случае нитрования динитротолуола реакция идет в объеме каждого слоя. Скорость нитрования в органическом слое, по-видимому, имеющая место только при высоком факторе нитрующей активности, значительно ниже скорости нитрования в минеральном слое (по Льюису [66], в десять раз).



Фиг. 47. Влияние тринитротолуола (ТНТ) на скорость нитрования динитротолуола (ДНТ).

Причиной этого является то, что в органическом слое находится только HNO_3, так как H_2SO_4 в этот слой практически не переходит. Поэтому при сравнительно малых объемах органического слоя можно считать, что нитрование динитротолуола идет только в минеральном слое, причем скорость его зависит от степени растворимости динитротолуола в кислоте. С повышением концентрации кислоты увеличивается растворимость в ней динитротолуола и значительно облегчается процесс нитрования динитротолуола.

Присутствие органического слоя в некотором отношении отрицательно влияет на течение процесса нитрования. Органический слой обладает высокой растворяющей способностью по отношению к нитрующему агенту — азотной кислоте, что в значительной степени снижает концентрацию азотной кислоты в минеральном слое, снижая тем самым скорость нитрования.

Вторичная реакция — окисление протекает в органическом и минеральном слоях. При этом, по-видимому, окисление в органическом слое вследствие присутствия в нем HNO_3 без H_2SO_4 идет в большей степени, чем в минеральном. Окислительное действие азотной кислоты в минеральном слое снижается присутствием серной кислоты.

Отрицательное влияние на скорость нитрования органического слоя сказывается также и на снижении концентрации динитротолуола в минеральном слое. Снижение концентрации динитротолуола происходит за счет перехода его в органический слой, правда только в том случае, если последний представляет собой расплавленный тротил. В присутствии

слоя расплавленного тротила динитротолуол распределяется между органическим и минеральным слоями в соответствии с растворимостью в них и соотношением объемов слоев. По мере течения реакции и увеличения слоя тротила уменьшается количество динитротолуола, растворенного в нитросмеси.

Отрицательное влияние тротила на скорость нитрования несколько смягчается в конце процесса, когда в сплаве остается небольшое количество недонитрованного динитротолуола. В этих условиях, очевидно, относительная доля динитротолуола в минеральном слое больше вследствие того, что этот слой по отношению к динитротолуолу благодаря малому количеству его становится ненасыщенным.

Таким образом, наиболее благоприятны условия гетерогенного нитрования динитротолуола в начале процесса, когда органический слой состоит из чистого динитротолуола. В этих условиях скорость процесса будет максимальной.

Наименее благоприятны условия нитрования в конце процесса, когда действующая масса динитротолуола в минеральном слое мала. Чтобы увеличить скорость нитрования в конце процесса, необходимо его вести при более высокой температуре либо применять концентрированную кислотную смесь. В начале процесса вследствие значительной концентрации динитротолуола возможно применение слабых кислотных смесей и осуществление нитрования при более низкой температуре. Таким образом, в этом процессе целесообразен противоток между нитруемым соединением и нитрующей кислотной смесью.

Как уже было показано, реакция нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях протекает в основном в минеральном слое, следовательно, скорость ее определяется объемом этого слоя и концентрацией в нем реагирующих компонентов. Последние могут быть определены, исходя из коэффициента распределения этих компонентов между минеральным и органическим слоями.

Нитрование толуола до тротила во время второй мировой войны в большинстве воевавших стран осуществлялось в три стадии с применением полного кислотооборота. На третьей стадии использовалась кислотная смесь, приготовленная из свежих кислот, на второй и первой стадиях использовались кислотные смеси, приготовленные из отработанной кислоты предыдущей стадии нитрования и азотной кислоты. Процесс, как правило, осуществлялся в аппаратах периодического действия. Такие процессы были приняты в США [67, 68], Германии [58, 67, 68], Японии [67].

В Англии тротил получали нитрованием толуола, так называемым противоточным методом. Первая стадия — нитрование толуола до мононитротолуола производилось в обычных нитраторах периодического действия; вторая и третья стадии — нитрование мононитротолуола до тротила производились в аппаратах непрерывного действия особой конструкции, разделяющих этот процесс на 14 подстадий [20]. Подобный «противоточный» метод нитрования позволяет наиболее экономно использовать серную и азотную кислоты.

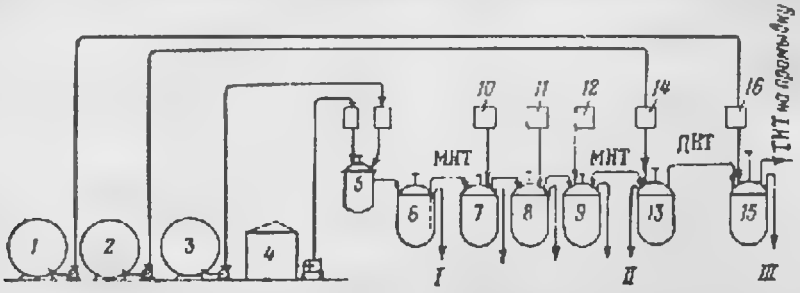
При трехстадийном методе получения тротила расход кислот значительно больше, чем при «противоточном» методе, что делает его экономически менее выгодным. Вместе с тем этот метод имеет и положительные стороны, а именно: а) компактность нитрационных установок и б) получение тротила — сырца с высокой температурой затвердевания (79,5—79,6°), почти не требующего дальнейшей очистки. Чистота получаемого тротила объясняется тем, что нитрование в этом случае производят при более низкой температуре и концентрированными кислотными смесями, что в совокупности приводит к снижению содержания мета-

изомера, а в последующем и несимметричных тринитротолуолов, загрязняющих тротил.

Способы получения тротила в Германии. В Германии во время второй мировой войны для получения тротила использовался каменноугольный и синтетический толуолы.

По качеству синтетический (из бензола и метанола) толуол не отличался от каменноугольного и принимался по одним и тем же техническим условиям. Основным требованием к толуолу были пределы разгонки. В пределах 0,6° должно было перегоняться не менее 90% толуола, а в пределах 0,8° — не менее 95% толуола.

На некоторых заводах исходным продуктом служил также мононитротолуол с содержанием мета изомера около 1%. Этот мононитротолуол поступал от фирмы «И. Г. Фарбениндустри», которая из технического



Фиг. 48. Схема процесса нитрования толуола до тротила.

1—хранилище кислотной смеси третьей стадии, *2*—хранилище кислотной смеси второй стадии, *3*—хранилище кислотной смеси первой стадии, *4*—хранилище толуола, *5*—форнитратор, *6*—нитратор первой стадии, *7, 8, 9*—аппараты для промывки мононитротолуола, *10*—бак для воды, *11*—бак для содового раствора, *12*—бак для раствора NaOH, *13*—нитратор второй стадии, *14*—мерник кислотной смеси второй стадии, *15*—нитратор третьей стадии, *16*—мерник кислотной смеси третьей стадии.

мононитротолуола выделяла мета-нитротолуол для производства красителей [5,70].

Схема процесса нитрования толуола до тротила показана на фиг. 48.

Мононитротолуол получается в установке полунепрерывного действия [70]. Процесс складывается из предварительного нитрования в аппарате непрерывного действия (форнитраторе), а донитровывания в аппарате периодического действия.

В форнитратор через ротаметры подают толуол и приготовленную из свежих кислот кислотную смесь, состава 60% H_2SO_4; 25—28% HNO_3 и 12—15% H_2O. Температура нитрования 36—38°. Форнитратор имеет вид трубчатого теплообменника с расположенной внутри мешалкой, делающей 360 об/мин. Из форнитратора содержимое непрерывно поступает во второй нитратор периодического действия, где продукт донитровывается в течение примерно четырех часов.

После того как периодический нитратор заполнится продуктом, подача из форнитратора переключается на второй периодический нитратор, аналогичный первому, а в первом проводится отделение мононитротолуола от отработанной кислоты путем отстаивания.

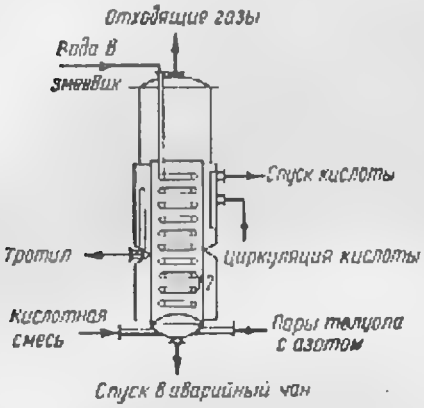
Отработанная кислота передается на регенерацию. Кислота с содержанием азотной кислоты менее 0,3% направляется сразу же на концентрацию, без осуществления денитрации.

Мононитротолуол после отделения от отработанной кислоты промывают водой, нейтрализуют содой и очищают путем разгонки с острым паром. Эти операции считаются необходимыми в том случае, если на нитрование применяют неочищенный толуол. Количество фракции, содержащей бензины и недонитрованный толуол, подлежащие отгонке с паром, составляет 3—4%.

На некоторых заводах Германии имелись установки для разгонки мононитротолуола под вакуумом с целью выделения мета-изомера. Предполагалось, что в этом случае можно будет избежать последующей очистки тротила. Однако практика работы заводов показала, что выделение мета-изомера связано с большими техническими трудностями и получить мононитротолуол, практически свободный от мета-изомера, очень трудно.

Получение динитротолуола производится в другом здании в нитраторах периодического действия (емкость нитраторов по 15 $м^3$). В качестве нитрующей смеси на этой стадии используется отработанная кислота от третьей стадии с добавкой к ней азотной кислоты. Кислотную смесь на ряде заводов готовят в нитраторе и к ней приливают мононитротолуол. Температура нитрования 55—80°.

Полученный динитротолуол отделяют от отработанной кислоты сепарацией в расплавленном состоянии. Сепарация производится непосредственно в нитраторах. Отсепарированная отработанная кислота сжатым воздухом передавливается в специальные емкости, а затем передавливается динитротолуол в нитраторы третьей стадии.



Фиг. 49. Нитратор непрерывного действия.

1—нитрационная часть, *2*—сепарационная часть.

Отработанную кислоту разбавляют водой до получения концентрации 73—75% H_2SO_4, и остатки динитротолуола экстрагируют из нее мононитротолуолом при 40° в течение одного часа, после чего отработанную кислоту отправляют на регенерацию. Мононитротолуол, использованный для экстрагирования, нитруют до динитротолуола.

Тротил получают нитрованием динитротолуола также периодическим методом. На нитрование используется кислотная смесь состава: 80% H_2SO_4 и 24% HNO_3. Режим процесса: приливание динитротолуола к кислотной смеси при 72—76°, затем медленный подъем температуры до 96° и выдержка при этой температуре 2 –2,5 часа. Полученный тринитротолуол отделяют от отработанной кислоты сепарацией после незначительного разбавления отработанной кислоты водой (до содержания воды примерно 10%). Отработанная кислота, в которой остается около 10% азотной кислоты и окислов азота, используется для получения динитротолуола.

Все три стадии нитрования имеют самостоятельные абсорбционные установки для улавливания окислов азота и паров азотной кислоты. Установки обеспечивают полное поглощение вредных газов, благодаря чему трава, кустарник и деревья, посаженные вокруг зданий, полностью сохраняются.

На ряде заводов Германии имелись опытные установки по непрерывному нитрованию толуола по так называемым прямоточному и противоточному методам.

«Прямоточный» одностадийный способ нитрования. Кислотная смесь нитрует пары толуола до тротила в одну стадию следующим образом.

Толуол накачивают из хранилища в испаритель, где нагревают и пропускают через него ток воздуха или азота, увлекающего пары толуола в нитратор. Нитратор (фиг. 49) представляет собой широкую вертикальную трубу, окруженную другой трубой, являющейся сепаратором. Нитратор заполнен кислотной смесью. В нижней части его находится

дырчатое дно, под которое подводятся кислотная и воздушно-толуольная смеси, тонкими струйками проходящие через столб кислоты. Толуол нитруется до тротила при 90—95°. Змеевики, размещенные внутри трубы, служат для отвода реакционного тепла. Процесс нитрования регулируют подачей толуола, которую в свою очередь регулируют в соответствии с показаниями термометра.

Половина отработанной кислоты и тротил выводятся из сепаратора. Из оставшейся в аппарате отработанной кислоты добавкой олеума и азотной кислоты приготавливают свежую кислотную смесь, которую вновь используют для нитрования. Отделенную отработанную кислоту разбавляют водой. Выделенный при этом растворенный тротил экстрагируют, а кислоту направляют на концентрацию. Кислотная смесь имеет состав 107% по общей кислотности (приготовлена из 40—60% олеума и концентрированной азотной кислоты). Полученный тротил сырец имеет температуру затвердевания 78°.

Недостатком способа является большое количество отработанной кислоты. Для устранения указанного недостатка предложено вести нитрование в две стадии: толуол в мононитротолуол и мононитротолуол в тринитротолуол (чтобы часть отработанной кислоты от второй стадии использовать для первой стадии).

Прямоточный двухстадийный способ нитрования [58]. Процесс состоит из следующих стадий: первая стадия нитрования сепарация, вторая стадия нитрования кристаллизация тротила из отработанной кислоты, центрифугирование, очистка водой (без сульфита), сушка воздухом, фильтрация через тонкую фланель и чешуирование.

Первая стадия нитрования осуществляется в четырех последовательно соединенных нитраторах, представляющих собой колонну, внутри которой находится винтовая мешалка, делающая 200 об/мин. На стенки нитратора насажены пластинки для усиления перемешивания. Толуол и кислотная смесь состава: 68% H_2SO_4, 17,5% HNO_3 и 14,5% H_2O подаются в первый нитратор сверху через дозаторы. Винтовые мешалки передают компоненты через последовательно соединенные нитраторы в направлении, противоположном их стремлению к расслаиванию. Нитраторы снабжены рубашкой для охлаждения водой или обогрева паром, змеевики же отсутствуют, так как для них внутри колонки нет места. Нитрование проводят при 30° с целью снижения выхода мета-изомера.

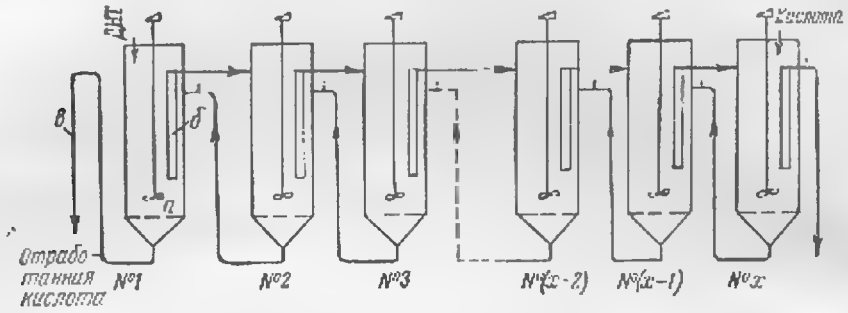
В результате первого нитрования образуется смесь нитротолуола с динитротолуолом. Нитропродукт отделяют от отработанной кислоты в сепараторе, имеющем форму U-образной трубки. Отработанную кислоту состава: 70% H_2SO_4, 6% HNO_3 и 24% H_2O после отстаивания направляют на денитрацию. Жидкий нитропродукт (уд. вес 1,3) поступает на вторую стадию нитрования до тротила, осуществляемую в шести нитраторах. Температура в этих нитраторах поддерживается в пределах от 70 до 115°. Нитросмесь имеет состав: 86% H_2SO_4 и 17,5% HNO_3, т. е. содержит свободный SO_3.

В отличие от принятых в Германии методов тротил, получаемый двухстадийным способом, не отделяют в жидком состоянии от отработанной кислоты, а нитромассу направляют в чаны, где при перемешивании (70 об/мин) и охлаждении происходит кристаллизация тротила из кислоты. Из чанов масса поступает на центрифуги, в которых отжимают кислоту и производят промывку водой.

Из отработанной кислоты путем разбавления ее водой выделяют растворенный нитропродукт, который используют для получения промышленных взрывчатых веществ, а отработанная кислота идет на первую стадию нитрования для составления кислотной смеси.

Таким образом, очистка тротила состоит в медленной кристаллизации тротила-сырца, при которой кристаллы α-изомера выделяются в чистом состоянии, а примеси распределяются на поверхности кристаллов, откуда легко смываются водой. После очистки тротил плавится и сушится продуванием сжатым воздухом, который непрерывно подается в сушильную ванну. Затем тротил фильтруют через фланелевый фильтр и чешуируют с помощью барабана. Полученный продукт характеризуется высокой чистотой, имеет совершенно белый цвет и температуру затвердевания 80,7°. Расход толуола на одну тонну сырого тротила составляет 0,465 *т* и на тонну очищенного тротила 0,506 *т*.

«Противоточное» нитрование [71]. Установка для «противоточного» нитрования динитротолуола в тринитротолуол изображена на фиг. 50.



Фиг. 50. Схема противоточного нитрования динитротолуола (ДНТ).

с № 1 до № x совмещенные аппараты, *а*—сетчатая пластинка, *б*—сепарационная труба, *в*—сифонная труба.

Динитротолуол поступает в аппарат № 1, где он перемешивается с поступающей из аппарата № 2 почти использованной кислотной смесью. Нитромасса поступает в сепарационную трубу *б*, из которой отделившийся нитропродукт направляется в аппарат № 2, где он тотчас же перемешивается с поступающей из аппарата № 3 несколько более крепкой кислотой.

В аппарате № 1 отработанная кислота отделяется под сетчатой пластинкой *а* от нитропродукта и выводится из аппаратуры посредством сепарационной трубы *в*. Нитрующая смесь поступает в аппарат № *x*, где она смешивается с поступающим из аппарата № (*x*—1) почти полностью пронитрованным динитротолуолом. Тротил выводится из аппарата № *x* в то время как слегка разбавленная кислотная смесь, отделившаяся под сетчатой пластинкой от тротила, отправляется по сифонной трубке в аппарат № (*x*—1) навстречу несколько менее пронитрованному продукту.

Способы получения тротила в США [20, 67, 68, 72]. В США во время второй мировой войны тротил получали, так же как и в Германии, в три стадии. Различие между американским и германским способами заключается в том, что в США мононитротолуол непосредственно из первой стадии нитрования передается на вторую и никаким дополнительным операциям не подвергается. Кислотная смесь для нитрования толуола до мононитротолуола имеет состав: 48% H_2SO_4; 18% $HNSO_5$; 14% HNO_3; 8% нитропродуктов; 12% H_2O.

Эту смесь готовят путем смешения отработанной кислоты (от второй стадии нитрования) со свежей азотной кислотой. Часть отработанной кислоты после первой стадии заливают в нитратор, приливают толуол, а затем уже постепенно вводят кислотную смесь. В присутствии первой отработанной кислоты как среды реакция протекает более спокойно.

После окончания нитрования мононитротолуол отделяют от отработанной кислоты и отправляют на вторую стадию. Часть отработанной кислоты используется для нитрования следующей загрузки толуола, а остальную часть подвергают денитрации с последующей концентрацией до 98% серной кислоты. Последняя используется в производстве олеума.

Отработанную кислоту после третьей стадии нитрования смешивают с азотной кислотой и отправляют на вторую стадию. Эта кислотная смесь имеет примерно следующий состав: 50% H_2SO_4; 20% HNO_3; 12% $HNSO_5$; 12% нитропродуктов; 6% H_2O.

Свежую кислотную смесь, применяемую для третьей стадии, готовят из отработанной кислоты от третьей стадии, к которой вначале добавляют 30—40% олеума (содержащего 60% SO_3), а затем смесь из 40% H_2SO_4 и 60% HNO_3.

Совершенствование производства тротила шло главным образом по линии повышения производительности установок путем сокращения продолжительности цикла [68]. Так, на Пламбурском заводе (штат Огайо) первоначально производственный цикл получения 1,5 т готового продукта длился 2 часа 10 мин. При трехсменной работе это позволяло получать около 16,5 т тротила в день на одну линию. К концу войны продолжительность цикла на этом заводе сократилась до 60 мин., что позволило довести выработку до 53,5 т в день на линию, исключая потери времени на механические неполадки.

Такое повышение производительности, как указывает Райфснейдер [68], было достигнуто благодаря сокращению продолжительности цикла до 1,5 часа за счет укорочения исключительно длинных периодов охлаждения, осаждения и сепарации. Одновременно были произведены изменения как в самом процессе, так и в оборудовании.

При применявшемся методе нитромесь постепенно добавляли ко всей загрузке динитротолуола. Добавление производили в два приема. Сначала медленно приливали все необходимое количество олеума, затем постепенно — третью смесь (50% H_2SO_4 и 50% HNO_3). В начале слива смеси происходило вспенивание содержимого аппарата (вследствие выделения значительного количества тепла). Вспенивание затрудняло регулирование температуры и нередко пена переливалась через аппарат, что влекло возможность возникновения пожара и взрыва. Чтобы избежать указанных явлений, был изменен порядок слива компонентов. Подлежащий нитрованию продукт стали добавлять ко всей загруженной кислоте при интенсивном перемешивании. Благодаря этому в нитраторе присутствовало небольшое по сравнению с кислотной смесью количество нитруемого материала.

В первой и во второй стадиях нитрования к концу подачи продукт практически полностью пронитровывался. В третьей стадии после прилива динитротолуола, хотя и требовалась еще выдержка в течение некоторого времени, все же этот метод исключал опасность вспенивания и значительно сокращал общее время нитрования. Температура регулировалась легче, так как подаваемый продукт тотчас же пронитровывался практически до конца. Регулированием подачи нитруемого продукта поддерживалась нужная температура и время процесса было сокращено до минимально необходимого. На сепарационных линиях были поставлены трубы из стекла пирекс, позволяющие легко наблюдать грань раздела нитропродукта и кислоты.

Способы получения тротила в Англии [20, 73]. Во время второй мировой войны на большинстве английских заводов получали тротил двухстадийным методом. В первой стадии получали мононитротолуол и во второй — тротил путем противоточного нитрования мононитротолуола. Первая установка по противоточному способу нитрования работала в Англии еще в первую мировую войну. В период второй мировой войны, а возможно и несколько раньше, видные английские ученые проводили крупные работы по исследованию и совершенствованию способа нитрования динитротолуола до тротила [63, 64]. Это, безусловно, сыграло большую роль в создании более совершенного, чем в Германии и США, способа производства тротила, основой которого является противоточное нитрование.

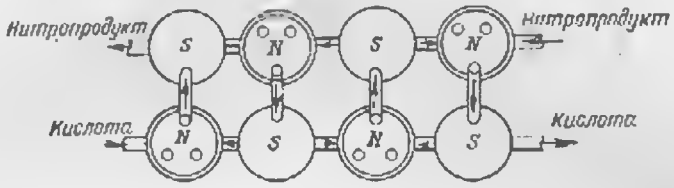
В первой стадии нитрование толуола до мононитротолуола осуществляется в обычных чугунных нитраторах периодического действия. Нитрование производится путем слива толуола в кислотную смесь, находящуюся в нитраторе. Последняя приготавливается из отработанной кислоты (от второй стадии) и слабой азотной кислоты. Во время слива толуола температура нитромассы в нитраторе медленно поднимается от 15°

до 35°, и затем дается выдержка 20 мин. при 35°. По окончании нитрования содержимое нитратора сжатым воздухом передавливается в сепаратор, представляющий собой колонну; отработанная кислота (после первой стадии) идет на денитрацию. Получаемый мононитротолуол содержит около 6% динитротолуола (из отработанной кислоты второй стадии) и не должен содержать толуола (это одно из обязательных условий безопасности второй стадии).

В случае нитрования толуола с повышенным содержанием бензинов продукт первой стадии подвергается дистилляции. Отделение бензинов уменьшает расход азотной кислоты при нитровании и, кроме того, устраняет вероятность воспламенения во второй стадии.

Дополнительная операция — дистилляция не повышает себестоимости тротила, так как толуол, содержащий бензины, значительно дешевле чистого толуола.

Вторая стадия осуществляется в агрегате, состоящем из четырнадцати нитраторов и четырнадцати сепараторов. Сепараторы установлены



Фиг. 51. Схема установки противоточного нитрования толуола. *N* — нитратор; *S* — сепаратор.

выше нитраторов. Нитраторы представляют собой цилиндрические сосуды, снабженные мешалками и змеевиками для подачи в них воды или пара с целью регулирования температуры нитромассы. Сепараторы представляют собой также цилиндрические сосуды того же диаметра, что и нитраторы, но вдвое меньше по высоте. Внутри сепараторы устроены по типу флорентийского сосуда.

Нитромасса из нитратора подается в сепаратор с помощью архимедова винта. Разделенные компоненты стекают из сепаратора по желобам в соответствующие нитраторы самотеком. Нитраторы и сепараторы имеют отверстия в дне (закрытые свинцовыми дисками), через которые с помощью труб соединяются с аварийным чаном.

Установка нитраторов и сепараторов в плане показана на фиг. 51.

При осуществлении процесса в первый нитратор подают мононитротолуол, который, пройдя последовательно из первого нитратора в первый сепаратор, второй нитратор и второй сепаратор и т. д. до четырнадцатого сепаратора, выходит из него в виде тротила. В четырнадцатый нитратор подается 96%-ная серная кислота, проделывающая путь, противоположный нитропродукту, и выходящая из первого сепаратора в виде отработанной кислоты. В средние нитраторы подается концентрированная азотная кислота.

В сепараторах температура должна быть такой же, как и в нитраторах.

В первом нитраторе идет экстрагирование азотной кислоты из отработанной кислоты мононитротолуолом. Во второй нитратор вводят воду для подготовки отработанной кислоты к первой стадии. Кроме того, вода, разбавляя отработанную кислоту, понижает растворимость в ней мононитротолуола.

Условия работы аппаратов показаны в табл. 32.

Контроль за течением процесса осуществляется путем определения температуры затвердевания промежуточного и окончательного продукта нитрования. Определяют температуру затвердевания нитропродуктов из нитраторов № 5, 6, 7 и 11. Температура затвердевания нитропродуктов

Таблица 32

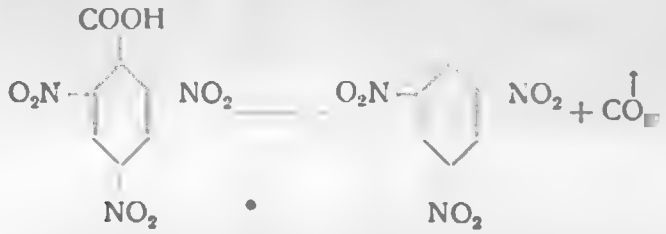
Номер аппарата	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Температура в °С	40	40	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90
Подача компонентов	Мононитротолуол	Вода	Концентрированная азотная кислота											96%-ная H_2SO_4
Температура затвердевания нитропродукта в °С	Жидкий продукт затвердевает значительно ниже 15°		15	35	40	45	41	35	55	63	69	72	76	77

из аппаратов № 5, 6 и 7 должна понижаться с возрастанием номера, что говорит о повышении содержания тротила. Для предупреждения брака уменьшают количество приливаемого мононитротолуола.

б) *Промывка тротила от кислоты*

Тротил, полученный в мастерской нитрации, содержит 3—5% кислоты, от которой его необходимо освободить. Кислоту, примешанную к тротилу вследствие неполной сепарации, а также и растворенную в нем, удаляют промыванием водой. Применение щелочи для нейтрализации кислоты при окончательной промывке не допускается вследствие возможности получения высокочувствительных и малостойких металлических производных тротила.

Тротил промывают горячей водой обычно в расплавленном состоянии, при этом, кроме минеральной кислоты, в раствор переходит также часть продуктов побочных реакций, например, тринитрокрезол, тринитробензойная кислота. Последняя при горячей промывке частично переходит в тринитробензол:



В Германии промывку тротила производили путем смешивания расплавленного продукта с промывной жидкостью и последующей декантацией в том же аппарате. Промывные аппараты имеют ту же конструкцию, что и нитраторы. Отстоявшаяся промывная жидкость эвакуируется с помощью сжатого воздуха. Тротил промывают три раза водой, 3—4%-ным раствором соды и затем снова водой.

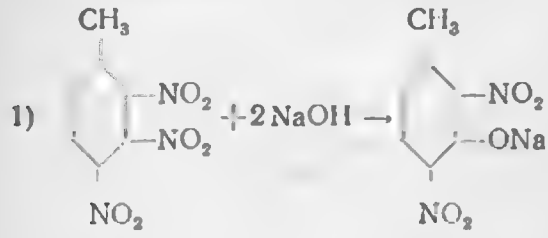
В США и Англии тротил промывают в чанах с мешалками и только горячей водой четыре-шесть раз до остаточной кислотности 0,01%. Потеря тротила с промывной водой обычно достигает 0,5%.

в) *Очистка тротила*

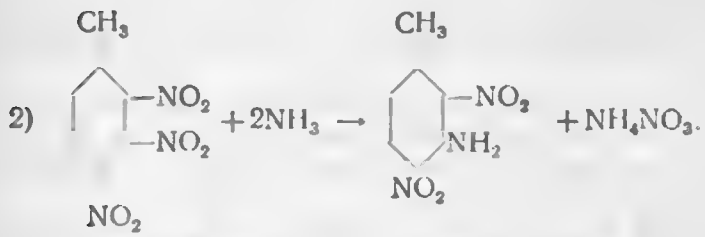
Промытый тротил (сырец), имеющий температуру затвердевания не ниже 77,4°, содержит до 6% примесей, представляющих собой главным образом несимметричные изомеры тринитротолуола и динитротолуол, а также тетранитрометан, продукты окисления и др. Примеси вызывают понижение температуры затвердевания тротила и снижают его служебные качества (при этом маслянистость). Поэтому тротил-сырец в дальнейшем очищают от этих примесей либо химическим способом — перевод примесей в растворимые в воде соединения, либо физическим способом — кристаллизация из растворителей или промывка кристаллического тротила растворителями.

Химический способ очистки. Этот способ очистки тротила сырца основывается на превращении примесей путем взаимодействия их с реагентом в растворимые в воде соединения. Подобрать подобные реагенты не трудно, так как основными примесями являются несимметричные тринитротолуолы, легко замещающие нитрогруппу, стоящую в мета-положении по отношению к метильной группе. Такими реагентами могут быть, например, щелочь, аммиак, метиламин и другие аминопро

изводные, реагирующие с несимметричными тринитротолуолами по следующим схемам [74]:



1) $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3 + 2NaOH \rightarrow C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2ONa + NaNO_2 + H_2O;$



2) $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3 + 2NH_3 \rightarrow C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2NH_2 + NH_4NO_3.$

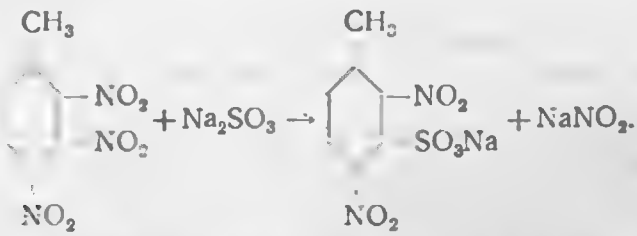
Полученный по второй схеме динитротолуидин при обработке его серной кислотой переходит в раствор в виде сернокислой соли.

Более удобным реагентом оказался сульфит натрия, и в течение последних тридцати лет его широко используют для очистки тротила-сырца.

Сульфитная очистка основана на том, что сульфит натрия, реагируя с большинством примесей, полученных в результате побочных реакций нитрования примесей, находящихся в толуоле, образует соединения, растворимые в воде и в водном растворе сульфита натрия, благодаря чему примеси легко отмываются при дальнейших операциях.

Действие водных растворов сульфита натрия на примеси различно.

С несимметричными изомерами тринитротолуола сульфит натрия реагирует на холоду, образуя динитротолуолсульфонаты натрия, хорошо растворимые в воде:



$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3 + Na_2SO_3 \rightarrow C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2SO_3Na + NaNO_2.$

По мнению некоторых исследователей [30], замена нитрогруппы на сульфогруппу является реакцией окисления-восстановления. При этом азот нитрогруппы восстанавливается до трехвалентного (нитрогруппа отрывается от ядра в виде азотистокислой соли), а сера сульфитной группы окисляется до шестивалентной, вступая в ядро в виде сульфогруппы.

Тетранитрометан сравнительно легко взаимодействует с сульфитом натрия. Конечным продуктом является тринитрометан—вещество, хорошо растворимое в воде с желтым окрашиванием:

$$C(NO_2)_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow C(NO_2)_3H + NaNO_2 + NaHSO_4.$$

С тринитробензолом образуется аддитивное соединение ярко-красного цвета, легко растворимое в разбавленных растворах сульфита натрия.

Продукты окисления фенольного типа также легко растворяются в разбавленных растворах сульфита, образуя феноляты.

На недонитрованные примеси тротила, динитротолуол, динитробензол, а также на тринитрометаксилол разбавленные растворы сульфита

натрия не действуют. Поэтому тротил, направляемый на сульфитную очистку, должен содержать по возможности минимальное количество этих соединений.

Разбавленные растворы сульфита натрия при низких температурах на α-изомер практически не действуют, но в более концентрированных образуются аддитивные и другие соединения α-тринитротолуола с сульфитом натрия, окрашивающие раствор в ярко-красный цвет. Часть этих соединений разлагается водой с регенерацией α-тринитротолуола. Растворимость α-тринитротолуола в растворах сульфита натрия зависит от концентрации этих растворов, что видно из следующих данных: 3%-ный раствор сульфита натрия при 20° растворяет 0,3% α-тринитротолуола, 6%-ный раствор сульфита натрия при 20° растворяет 0,6% α-тринитротолуола; 12%-ный раствор сульфита натрия при 20° растворяет 2,3% α-тринитротолуола.

Следовательно, уже 6%-ный раствор является довольно сильным растворителем, приводящим к большим потерям тротила.

Значительное влияние на потери тротила оказывает и температура обработки его раствором сульфита.

Так при действии 250 *мл* 5%-ного раствора Na_2SO_3 на α-тринитротолуол при 30, 40, 50 и 60° общие потери составляют 0,9; 1,1; 2,0; 5,0 *г*, а потери нерегенерируемые — 0,4; 0,6; 1,5 и 5,0 *г* соответственно.

Следовательно, потери α-изомера с повышением температуры выше 40° значительно возрастают, причем переходят в потери не регенерируемые с разбавлением раствора, что говорит о новом характере получающихся соединений. Минимальная потеря α-тринитротолуола имеет место при обработке его сульфитом в течение максимум одного часа при температуре ниже 40° и разбавлении сразу же после конца реакции равным объемом воды. Поэтому, принимая во внимание указанное выше влияние концентрации сульфитного раствора и температуры обработки, на заводах работают с разбавленными растворами — от 2 до 5% активного сульфита, проводя обработку преимущественно при температуре ниже 60°. При применении более разбавленных растворов сульфита натрия, концентрации около 2%, возможно проведение очистки и при 75°, потери α-изомера при этом сравнительно небольшие.

Обработка сульфитным раствором дает лучшие результаты, если ей подвергается тротил в виде кристаллов или в крайнем случае в виде раздробленных мелких гранул. Так как при образовании кристаллов жидкие примеси собираются в виде тонкой пленки на их поверхности, то они легко подвергаются действию сульфита, в то время как в расплавленном тротиле или в крупных гранулах примеси распределены по всей массе и таким образом как бы предохранены от воздействия сульфита. По указанной причине в США и Германии [20, 67, 68] промывке тротила сульфитом натрия предшествует кристаллизация расплавленного тротила под водой.

Основными аппаратами мастерской сульфитной очистки являются кристаллизаторы и воронки.

Кристаллизатор представляет собой хромоникелевый вертикальный сварной цилиндрический бак, покрытый снаружи слоем изоляционного материала. Внутри кристаллизатор имеет рамную мешалку, вращающуюся со скоростью 25 об/мин. Вращение мешалки производится электродвигателем, помещенным на закрытой площадке над кристаллизатором или за капитальной стеной.

К кристаллизатору подведены пар, вода из водогрейного бака, продуктовые трубопроводы от мешника тротила и от мешника сульфитного раствора. Для отвода паров воды и охлаждения содержимого кристаллизатора (путем просасывания воздуха) к крышке подведена вентиляция. В нижней части кристаллизатора имеется разгрузочный штуцер с краном.

Воронка — железный или хромоникелевый сварной цилиндрический сосуд с конусным дном. В нижней части цилиндра имеется решетка, на которую укладывается фильтрующая сетка и алюминиевый лист с отверстиями для предохранения фильтрующей сетки от разрушения во время выгрузки.

К воронке подведена горячая вода из водогрейного бака. Подвод воды сделан в виде двух трубных колец с отверстиями (оросительные кольца). В нижней части корпуса сделан отвод для стока сульфитных и промывных вод. В средней части корпуса (непосредственно под сеткой с фильтрующим полотном) сделан отвод для стока тротила, который после отмывки от примесей расплавляют путем подачи острого пара через кольцевые барботеры, уложенные выше и ниже ложного дна.

Воронка служит для отжимания и отмывания сульфитного раствора и растворенных в воде примесей, образовавшихся вследствие обработки тротила сульфитом натрия. Горячей водой отмываются также легкоплавкие примеси к тротилу, выделившиеся на поверхность кристаллов во время кристаллизации (динитротолуол, динитробензол).

В кристаллизатор при работающей мешалке заливают горячую воду (с температурой не ниже 80°) и расплавленный тротил (соотношение 1 : 1 по объему). Для охлаждения пускают в ход вентиляцию. По достижении в кристаллизаторе температуры 56—58° приливают раствор сульфита натрия (в виде 10—15%-ного раствора). В США применяют 16%-ный раствор сульфита, содержащий 0,5% бисульфита.

Во время кристаллизации из тротила выделяются примеси. Распределяются они на поверхности кристаллов чистого α-изомера, а поэтому становятся более доступными действию сульфита. Если нарушить правильность кристаллизации резким охлаждением или неравномерным перемешиванием в различные периоды кристаллизации, то могут образоваться сростки кристаллов или гранулы. Внутри этих сростков и гранул кристаллы тротила будут недоступны для промывки раствором сульфита, что снизит качество тротила и приведет к получению некондиционного продукта. Даже если в лучшем случае гранулы образуются после воздействия сульфита на примеси, они все же могут явиться причиной выхода некондиционного продукта, так как при этом будут внутри содержать маточный раствор сульфита, не поддающийся промывке водой на воронке.

Необходимо отметить, что кристаллизатор должен иметь достаточно мощный двигатель, чтобы после случайных остановок мешалки во время кристаллизации ее можно было вновь пустить.

Тротил из кристаллизатора вместе с сульфитным раствором спускается на воронку. Для того чтобы выгрузка шла равномерно, мешалка кристаллизатора продолжает работать до полного опорожнения аппарата, а кран, через который спускают массу, периодически прочищают медным прутом.

На воронке отсасывают сульфитный маточный раствор в специальный приемник. Затем тротил промывают несколькими порциями воды. Температура промывной воды должна быть в пределах 60—68°. Более горячая вода может сплавить кристаллы тротила в комки, более холодная вода не расплавит примесь динитротолуола, оставшегося в виде пленки на поверхности кристаллов. То и другое повлечет за собой выход брака, так как в первом случае внутри комков останется неотмытый маточный раствор сульфита натрия, а во втором случае тротил не будет освобожден от динитропроизводных.

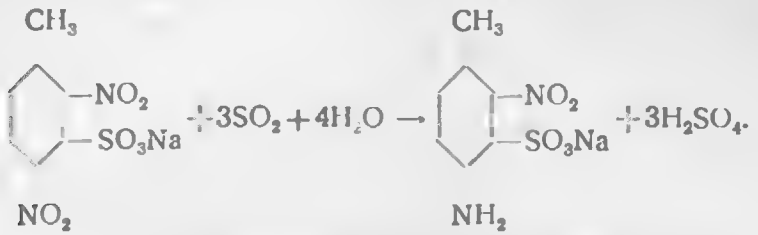
Кристаллы тротила на воронке промывают до получения прозрачной промывной воды (отсутствие расплавленного динитротолуола) и удовлетворительного анализа на отсутствие сульфита натрия. Температура затвердевания тротила должна быть не ниже 80,3°.

Тротил для анализа берут из воронки (с середины по высоте), а промывную воду из сливной линии.

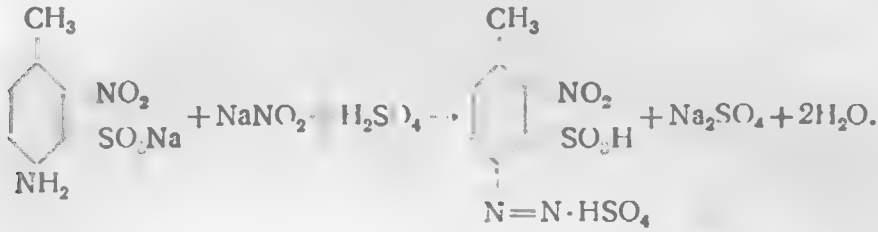
Отработанный сульфит натрия и промывная щелочная вода не должны направляться в одну ловушку с кислой промывной водой (должны быть сделаны две ловушки — одна для щелочных, другая для кислых вод) по следующей причине. Сульфитная вода содержит натриевую соль, динитротолуол — сульфокислоты $CH_3C_6H_2(NO_2)_2SO_3Na$, сульфит натрия

Na_2SO_3 и нитрит натрия $NaNO_2$. При смешении этой воды с кислой водой, содержащей H_2SO_4, как показал Баттеге [62], могут пойти следующие реакции:

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + H_2O + SO_2;$$



Натриевая соль нитроаминотолуолсульфокислоты будет в кислой среде диазотироваться:



Конечным продуктом реакции будет нитродиазотолуол-сульфокислота — неустойчивая к температурным воздействиям и чрезвычайно чувствительная к удару, вследствие чего образование ее опасно и нежелательно.

Важным преимуществом сульфитной очистки тротила является простая аппаратура; большинство аппаратов легко заменяемы и недороги.

Сульфитная очистка тротила менее опасная операция (особенно в пожарном отношении), чем кристаллизация из растворителя. Однако значительное скопление тротила в аппаратах главным образом из-за периодичности их работы резко снижает это преимущество. Заметим попутно, что периодичность процесса делает практически невозможным применение автоматизации контроля и управления процессом.

Сульфитная очистка кристаллизованного тротила и особенно процесс кристаллизации тротила под водой в аппаратах непрерывного действия представляет большие трудности. Сравнительно легко решается проблема сульфитной очистки по непрерывному методу в случае проведения ее для расплавленного тротила. Однако этот способ имеет существенные недостатки по сравнению с очисткой кристаллического продукта, главными из которых являются более низкая степень очистки и повышенные потери α-изомера вследствие высокой температуры, при которой идет очистка.

При очистке расплавленного тротила необходимо тонкое эмульгирование для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих компонентов. В таких условиях температура затвердевания тротила сырца может быть повышена на 2—2,2°.

В Германии сульфитную очистку тротила в расплавленном состоянии производили при следующем режиме: концентрация сульфитного раствора 6%, количество раствора $\frac{1}{4} - \frac{1}{5}$ часть от веса тротила, температура очистки 80°, время обработки сульфитным раствором 15—20 мин. По другому варианту очистка производилась при 80—82° однопроцентным раствором сульфита натрия, взятым в количестве, равном весу тротила. После сульфитной очистки делали две три водных промывки и далее тротил отправляли на сушку.

В Англии очищали тротил только в расплавленном состоянии. Очистка проводилась в чанах с мешалкой, где предварительно тротил отмывался от кислоты. К расплавленному тротилу приливали 1,5%-ный раствор сульфита натрия (на 1 вес. ч. тротила 1 вес. ч. раствора) при 75—77° и перемешивали в течение часа. Производили две такие промывки. В случае изготовления тротила повышенного качества для сульфитных промывок применялся 2%-ный раствор сульфита.

В США в конце войны сульфит натрия был заменен на сульфит аммония. При этом очистку тротила производили без предварительной промывки его. Это мероприятие существенно увеличило выход продукта и вместе с тем значительно сократило общий цикл очистки [68].

Физические способы очистки. Сульфитный метод очистки тротила имеет весьма существенные недостатки — большие безвозвратные потери продукта (до 10%) и образование значительного количества очень токсичной отработанной воды. Физические способы очистки тротила, основанные на перекристаллизации его из растворителя или промывке кристаллов растворителями, уменьшают безвозвратные потери. Выделенные из растворителя примеси могут быть использованы как взрывчатые вещества.

В Германии применялась перекристаллизация тротила из спирта, из толуола и из азотной кислоты.

Перекристаллизация тротила из спирта является одним из наиболее давно известных способов его очистки. Предварительно тротил должен быть промыт до кондиционной кислотности.

В Германии при кристаллизации из спирта последний брали в количестве трех частей на одну часть тротила, т. е. продукт полностью не растворялся, а осуществлялось лишь промывание его горячим спиртом и кристаллизация в присутствии спирта. Тротил отделяли от маточного раствора на вакуумфильтре и промывали чистым спиртом, взятым в количестве 1 : 1.

На одном из заводов сушку тротила проводили на вакуум-фильтре, где производилось отделение маточного спирта и промывание чистым спиртом. Отсасываемый воздух проходил через рекуперационную установку. После отделения маточного спирта под сетку фильтра подавался теплый воздух (температура 60°). Продукт на фильтре перемешивался мешалкой. Воздух проходил сквозь сетку и слой продукта. Длительность сушки при диаметре фильтра 3 м и загрузке 300—400 кг тротила составляла примерно 4 часа. Такой способ отделения маточного раствора и сушки продукта давал возможность уменьшить потери спирта до 2%.

Спирт для очистки используют 5—6 раз, а затем его передают на ректификацию. При ректификации в результате разгонки получают вновь чистый спирт и примеси тротила, которые под названием «тротиловое масло» идут для приготовления аммонитов.

При спиртовой очистке тротила имеется только два преимущества: отсутствие токсичных промывных вод и возможность использования отделенных от тротила примесей. Вместе с тем способ имеет ряд существенных недостатков. Основными являются потери дорогого растворителя, громоздкость аппаратуры, опасность возникновения пожара и взрывоопасность, а также и ряд других недостатков.

В Германии кристаллизацию тротила из толуола производили по-видимому, по той технологической схеме, что и кристаллизацию из спирта. Разница состояла в том, что тротил полностью растворяли в толуоле при 60°. Для этого на 0,9 вес. ч. тротила использовали 1 вес. ч. толуола. Раствор охлаждали до 25° и выкристаллизовавшийся при этом тротил отжимали на центрифуге, после чего многократно промывали. Регенерировали толуол перегонкой острым паром.

Делалась попытка осуществить очистку тротила кристаллизацией его из азотной кислоты на двух установках непрерывного действия. Очистка производилась следующим образом.

Тротил растворяли при 60° в маточной азотной кислоте (примерно 70%-ной), взятой в количестве 3 : 1. Раствор тротила непрерывно подавали в кристаллизатор с мешалкой, где температура поддерживалась 25—30°. Из кристаллизатора содержимое попадало на ленточный ячейковый вакуум-фильтр. Здесь продукт промывали последовательно крепкой 60%-ной и 30%-ной азотной кислотой, и затем теплой и холодной водой.

Промывные кислоты использовали вновь, как указано в работе [75]. Крепкую промывную кислоту добавляли к маточному раствору, а также применяли для растворения тротила. Избыток кислоты разбавляли водой для выделения нитропродуктов, которые шли на приготовление взрывчатых смесей. Промывную 60%-ную кислоту добавляли к 30%-ной, используемой на промывку. Промывную 30%-ную кислоту смешивали с промывными водами.

Очищенный таким образом тротил расплавляли, промывали дополнительно горячей водой, а затем высушивали.

г) *Сушка тротила*

Сушат тротил в отдельном, удаленном на необходимое с точки зрения безопасности расстояние и окруженном земляным валом, здании. Сушильные агрегаты состоят из сушильной ванны и барабана для чешуирования тротила.

Сушильные ванны представляют собой либо цилиндрические сосуды (в Германии такие же, как нитраторы), либо прямоугольные емкости. На дне этих сосудов имеются змеевик для глухого пара и воздушные барбатеры. Сушку производят продуванием через слой расплавленного, нагретого до 100°, тротила сжатого воздуха с давлением 0,35—0,40 *атм*. Отработанный воздух вместе с влагой уходит в вентилятор через трубу, присоединенную к верхней части крышки. Под крышкой вмонтированы оросительные трубы дренчерной системы для тушения водой в случае воспламенения тротила.

Измеряют температуру внутри сушильных аппаратов, как правило, дистанционными термометрами. Объем сушильной ванны, работающей по указанному принципу, должен обеспечивать пребывание в ней тротила 30—40 мин. (при условии небольшой толщины слоя тротила).

В Германии сушат тротил также продувкой воздухом, но при этом аппараты держат под вакуумом (500 *мм* рт. ст.) и заполняют их тротилом полностью. При емкости аппарата 15 $м^3$ продолжительность сушки доходит до 4—6 час.

Контролем сушки является температура затвердевания тротила в пробе, отбираемой на анализ. Если температура затвердевания окажется ниже требуемой (80,2°), что свидетельствует о недостаточном высыхании, уменьшают скорость прилива тротила.

Высушенный тротил из ванны стекает в обогреваемое корыто под барабаном для чешуирования.

Барабан для чешуирования представляет собой полый горизонтальный цилиндр, вращающийся на двух, тоже полых цапфах, укрепленных в плоских торцовых крышках. Внутрь барабана вставлен второй закрытый цилиндр, меньших размеров, прикрепляющийся в центре наружного так, чтобы между ними было свободное пространство, способное заполняться водой. Охлаждающая вода вводится и выходит через цапфы.

Под барабаном расположено корыто с паровым змеевиком на дне его. В корыто, как указано выше, из сушильной ванны поступает самотеком расплавленный тротил. Барабан, опущенный на несколько сантиметров в расплавленный тротил, вращаясь, захватывает на свою холодную поверхность пленку тротила, которая быстро застывает тонкой коркой. Застывший тротил снимается с барабана бронзовым ножом и в виде чешуек падает в бункер. Нож проходит через всю поверхность барабана и плотно прижимается к образующей цилиндра при помощи груза на плече рычага, укрепленного на оси ножа.

Толщину чешуек можно регулировать в зависимости от интенсивности охлаждения барабана высотой уровня тротила в корыте под барабаном или скоростью вращения его.

Барабан и корыто закрыты алюминиевым чехлом. Под ножом сделана алюминиевая воронка — бункер с задвижкой, служащая для приема чешуи и засыпки ее в тару.

Предложено [76] чешуировать тротил выливанием расплавленного продукта через капиллярные трубки, нагретые до температуры, превышающей температуру плавления тротила. Плотность такого тротила: объемная 0,9—1,05, абсолютная 1,55—1,60.

Чешуированный тротил ссыпают либо в деревянные ящики, либо в джутовые мешки.

Готовый тротил первого сорта должен удовлетворять соответствующим техническим условиям: по внешнему виду он должен представлять однородную массу в виде чешуек светло-желтого или желтого цвета, без посторонних видимых на глаз примесей и без признаков подмочки. Температура затвердевания его — не менее 80,2°; содержание влаги и летучих — не более 0,07%; кислотность по H_2SO_4 — не более 0,01%; содержание веществ, не растворимых в бензоле или толуоле, — не более 0,1% и маслянистость — не более, чем у эталонного образца.

Наиболее важным критерием качества тротила является температура затвердевания. Высокая температура затвердевания свидетельствует о чистоте продукта и, следовательно, его стойкости. Другим фактором, также влияющим на химическую стойкость как самого тротила, так и оболочки снаряда, является содержание кислоты.

Определение содержания влаги и летучих веществ в тротиле характеризует взрывчатые свойства его, так как повышенное содержание влаги уменьшает восприимчивость тротила к детонации. Повышение содержания нерастворимых примесей может изменить чувствительность тротила; так, примесь песка увеличивает чувствительность тротила к удару и трению. Маслянистость тротила в первую очередь характеризует восприимчивость его к капсюлю-детонатору.

Тротил, не удовлетворяющий какому-либо из перечисленных условий, должен быть забракован. Все виды брака, не считая совершенно случайных причин (занесение ветром песка, подмочка водой и т. п.), зависят главным образом от нарушений и отклонений от правильного ведения процесса производства.

Брак по высокой кислотности бывает крайне редко. Брак по температуре затвердевания и маслянистости может получиться как из-за недостаточно высокого качества тротила, поступившего из нитрационных мастерских, так и вследствие нарушения правильности процессов обработки тротила в кристаллизаторе и на вакуум-воронке. Брак по маслянистости может быть также результатом плохой очистки от машинного масла воздуха, идущего на мешку в сушильную ванну.

Брак по нерастворимому остатку и цвету зависит от чистоты воды и аппаратуры. При пуске новой или некоторое время не работавшей аппаратуры цвет тротила первых партий всегда не соответствует нормальному. Брак по влажности — результат недостаточной сушки в ванне (низкая температура, плохая мешка, большая скорость и т. п.).

Брак по влажности может быть исправлен вторичной пересушкой, брак по температуре затвердевания, маслянистости и нерастворимому остатку — повторной кристаллизацией, а брак по цвету исправить нельзя и такой тротил идет на изготовление промышленных взрывчатых веществ.

К концу войны промышленность Германии перешла на изготовление тротила второго сорта с температурой затвердевания не ниже 79,0°, что позволило производить очистку тротила сульфитом в расплавленном состоянии.

При производстве тротила второго сорта германская промышленность имела следующие расходные коэффициенты (на 1 *т* продукта):

Толуол	0,500—0,550 *т*
Олеум (в пересчете на моногидрат)	2,085—2,105 »
Купоросное масло (в пересчете на моногидрат)	0,740—0,750 »
Азотная кислота (в пересчете на моногидрат)	1, 27—1, 33 »
Сульфит натрия	0,035—0,040 »
Бикарбонат натрия	0,010 *т*
Электроэнергия	около 250 *квтч*
Вода	около 160 *м*³
Пар	около 10 *т*
Известь (на нейтрализацию сточных вод)	0,200 *т*

Нужно заметить, что безвозвратные потери серной кислоты составляли 210—240 *кг*, остальное количество перерабатывалось в купоросное масло. Расход азотной кислоты фактически был ниже на 200—250 *кг*, так как это количество улавливалось на абсорбционных установках.

д) *Обезвреживание сточных вод тротилового производства*

В связи с резким увеличением производства тротила во время второй мировой войны удаление сточных вод тротилового производства приобрело большое значение. Не менее важной проблемой, тесно переплетающейся с первой, является и вопрос использования отходов тротила, содержащихся в сточных водах.

Сточные воды в производстве тротила образуются при его промывке для удаления кислоты и при очистке от примесей. В первом случае вода загрязнена кислотой и нитропродуктом, правда, незначительно. Во втором случае, если применялся сульфитный метод очистки (наиболее распространенный), вода загрязнена значительным количеством нитропродукта и поэтому является очень токсичной. В среднем в такой воде количество токсогена равно 80—90 *кг* на одну тонну готового тротила.

Установлено, что для обезвреживания сточных вод тротилового производства требуется разбавление их минимально в 100 000 раз, что доступно только при наличии очень многоводной реки или моря. По этой причине заводы, удаленные от больших водных бассейнов, должны иметь специальные установки по очистке или уничтожению сбросной производственной воды.

Вначале сточные воды пропускают через систему ловушек для улавливания находящегося в них тротила в виде эмульсии. При этом ловушки для кислых и щелочных вод должны быть разделены, так как смешение этих вод недопустимо из-за возможности образования высокочувствительного взрывчатого вещества — динитродиазотолуолсульфокислоты.

Способы очистки сточных вод тротилового производства электролитические или восстановлением нитросоединений железными стружками неприменимы вследствие дороговизны. На очистку 1 *м*³ воды требуется до 40 *квтч* энергии или 30 *кг* железа при методе восстановления железными стружками.

В США в течение всего военного времени сточные воды тротиловых заводов, расположенных поблизости больших рек, сливали в воду. Исследованиями было установлено, что при известной степени разбавления вода рек по своему вкусу, токсичности, кислотности и цвету остается пригодной для целей водоснабжения и жизни рыб.

Там, где нет возможности сливать сточные воды в большие водные потоки, сточные воды выпаривают.

В Германии кислые сточные воды предварительно нейтрализуют содой и затем уже сбрасывают в водоемы или упаривают и сжигают [77]. Нейтрализация производится известковым молоком до pH сточных вод

равн го 6—8. Установка для нейтрализации работает по следующей схеме.

Промывные воды из производства ВВ поступают в специальные от- обники. Известь для нейтрализации гасят в барабанах, полученное из- вестковое молоко перемешивают в баках и через автоматически регуля- тор направляют в лабиринт, где оно смешивается со сточными водами. Далее вода идет в большой осветительный бассейн, где осаждается обра- зующийся гипсовый шлам. Шлам из бассейна перекачивают насосом на всасывающий фильтр, и оттуда вывозят в специальные ямы. Из осветительного бассейна вода через коксовый фильтр стекает в большой водоем [78].

Было предложено проводить очистку сточных вод путем мокрого сжигания отбросов в присутствии железного катализатора при температуре 760° и выше. Согласно этому методу загрязненная вода испаряется в печи и пары вместе с воздухом просасываются через наполненную катализатором металлическую трубу, помещенную также в печь. Наиболее активным катализатором оказался хромит меди [79].

Разработан метод биологической очистки отходов производственной воды путем окисления примесей микроорганизмами. Серьезным препятствием, однако, является токсичность вод тротилового производства по отношению к микрофлоре — действующему началу биологической очистки, что быстро приводит к ее гибели [79].

В последнее время очистку промышленных сточных вод стали проводить ионообменными смолами [80], что, по-видимому, можно применить и для сточных вод тротилового производства.

е) *Техника безопасности и охрана труда в производстве тротила*

Кроме общих для всех производств правил техники безопасности, для тротилового производства следует учитывать три особых вопроса: взрывоопасность, пожароопасность и вредность.

Опасность возникновения пожара при производстве тротила обусловливается многими причинами:

а) возможностью загорания тротила, особенно при сушке его и при долгом соприкосновении с нагретым телом (стенки парового змеевика, паровых труб и др.), что вызывает его разложение;

б) возможностью воспламенения толуола и мононитротолуола от искры, так как у толуола температура вспышки 7,7° и температура воспламенения 554°;

в) опасностью загорания толуола при соприкосновении с меланжем или с парами азотной кислоты.

При производстве тротила возможно следующее физиологическое действие:

а) паров окислов азота и азотной кислоты на кровь и протоплазму (предельно допустимая концентрация 0,005 *мг/л* в пересчете на N_2O_5);

б) паров толуола на кровь, на органы дыхания, на нервные клетки (предельно допускаемая концентрация 0,1 *мг/л*);

в) паров серной кислоты (SO_3 из олеума) на слизистые оболочки (предельная норма 0,02 *мг/л*);

г) пыли тротила (предельная норма 2 *мг/м*^{3}).

Кроме того, серная кислота, азотная кислота, отработанная кислота и кислая вода вызывают ожоги кожи.

В связи с изложенным выше помещения и здания, в которых осуществляется производство тротила, должны быть максимально огнестойки, удобны для обслуживания процесса и по возможности меньше по высоте. Все опасные мастерские (нитрация, очистка, сушка, склад) следует окружать земляными валами. Здания должны иметь легкую фасадную сторону с большими окнами и крышу вышибного типа. Двери и лест-

ницы нужно делать такими, чтобы в случае необходимости обеспечить быструю эвакуацию людей, для чего каждое рабочее место должно иметь не менее двух выходов и расстояние до выходов не более 15 *м*. Для искусственного освещения необходимо использовать взрывобезопасные светильники.

Вентиляция должна обеспечивать отсутствие в воздухе вредных газов паров и пыли или содержание их не выше предельно допустимого. В нитраторах, сушильных ваннах и других подобных аппаратах необходим индивидуальный отсос газов.

Для предупреждения возможных случаев пожара емкости для толуола располагают вне здания. В нитраторах и сепараторах первой и второй стадий желательно иметь устройство для подачи углекислого газа в случае пожара. Помещение сушки оборудуется дренчерной системой пожаротушения. Внутри всех зданий устанавливаются гидранты, а водопроводная сеть как в зданиях, так и по двору должна быть кольцевой.

Газы из аппаратов, направляемые на абсорбцию, собирают в два различных коллектора: первый для газов из аппаратов первой стадии и второй для аппаратов второй и третьей стадий, чтобы избежать соприкосновения паров толуола с парами крепкой азотной кислоты. Конденсат из этих коллекторов принимается в разные емкости.

Основным мероприятием по предупреждению взрывов является строгое соблюдение технологического режима.

Нитрование, как уже отмечалось выше, является экзотермической реакцией, которая к тому же сопровождается окислением и гидратацией серной и азотной кислот водой, образующейся при нитровании и окислении, в результате чего общий тепловой эффект практически удваивается. Для соблюдения теплового равновесия системы нитраторы снабжаются мощными охлаждающими устройствами — рубашками и змеевиками. Нарушение теплового равновесия может быть вызвано прекращением подачи хладогена или неправильным ведением процесса.

При замедленной реакции (вследствие пониженной температуры или недостаточной концентрации одного из компонентов) в аппарате будут накапливаться не вступившие во взаимодействие компоненты, что может вызвать быстрое повышение температуры, которое уже невозможно будет сдержать путем охлаждения. В первой и второй стадиях нитрования такой случай может привести к выбросу нитромассы и пожару, а в третьей даже к взрыву. Поэтому в нитрационной ванне необходимо держать непрореагировавшие компоненты в безопасной концентрации.

В первой и второй стадиях нитрования при принятом температурном режиме и активности кислотных смесей скорость нитрования велика. Взаимодействие между компонентами практически полностью заканчивается при сливе. В третьей стадии скорость нитрования значительно меньше, поэтому в ней при дозировке компонентов необходимо придерживаться безопасных концентраций. При определении безопасной концентрации нужно исходить из того, что в случае прекращения охлаждения, температура нитромассы, когда прореагирует полностью один из компонентов (обычно это азотная кислота), не поднялась бы выше той (120°), за пределом которой начинаются интенсивные окислительные процессы.

При третьей стадии нитрования очень опасно попадание в нитратор масла, тряпок и других предметов из легко окисляющегося материала так как высококонцентрированная кислотная смесь может вызвать их обугливание и загорание.

При ведении процесса аппаратчик в первую очередь должен следить за температурой, регулировать ее. При скачке температуры до высшего

предела необходимо уменьшить или прекратить подачу компонентов, а при скачке температуры в аппарате третьей стадии выше 150° нужно спустить содержимое аппарата в аварийную емкость, наполненную водой, и туда одновременно подать сжатый воздух.

Перемешивание в нитраторах должно быть обеспечено двумя независимо действующими и автоматически переключающимися источниками энергии, а при внезапной остановке мешалки надо прекратить подачу компонентов и включить усиленное охлаждение.

Для уменьшения возможности самовоспламенения тротила и полупродуктов его производства необходимо тщательное наблюдение за систематической очисткой аппаратуры от остатков взрывчатого вещества. Необходимо также, чтобы аппараты не имели мест, где был бы возможен застой вещества во время процесса и труднодоступных для очистки. Такие «мертвые зоны» являются наиболее вероятными очагами самовоспламенения.

Во всех аппаратах, где взрывчатое вещество находится при высокой температуре (нитраторы, сушильные ванны), должны быть установлены приборы, автоматически регулирующие температуру и сигнализирующие о ее повышении сверх определенного предела.

Присутствие некоторых примесей также может повышать склонность к самовоспламенению. Особенно отчетливо это влияние оказывают, по-видимому, те примеси, которые содержатся в отходах тротила, так как большая часть случаев самовоспламенения в тротиловом производстве связана с переработкой отходов. Указанные продукты не только легко воспламеняются, но их горение особенно легко переходит в детонацию. Необходимо также иметь в виду повышенную чувствительность нагретых взрывчатых веществ к механическим воздействиям, которая часто является первопричиной возникновения аварии в производстве.

Раз начавшись, горение взрывчатого вещества может пройти спокойно до конца, но может закончиться и детонацией. Горение бризантных взрывчатых веществ вначале идет менее интенсивно и поэтому возможно тушение пожара в момент его возникновения.

Пожары в нитраторах и сепараторах тушат перемешиванием нитромассы мешалкой или в крайнем случае воздухом. Загоревшийся в сушильной ванне тротил тушат водой. В нитраторах и сепараторах необходимо иметь надежно действующее приспособление для спуска нитромассы в специально устроенный резервуар, заполненный водой.

Загрузка компонентов должна быть сблокирована с перемешиванием так, чтобы при остановке мешалки загрузка автоматически прекращалась. Каждый нитратор необходимо снабдить устройством, наглядно показывающим, работает ли мешалка, а при прекращении подачи электроэнергии двигатель мешалки должен автоматически переключаться на другой источник питания.

Охлаждающие змеевики регулярно через каждые четыре недели нужно испытывать на герметичность пробным давлением не менее 5 *атм*.

Трубопроводы, служащие для подачи нитросоединений в жидком состоянии, не должны иметь прогиба (провеса), укладывать их следует с достаточным равномерным уклоном таким образом, чтобы нитросоединения в них не могли застаиваться. Краны и вентили трубопроводов конструируют так, чтобы остатки взрывчатого вещества не могли собираться в «мертвых зонах».

Для локализации взрыва внутри мастерской желательно окружить земляным валом не только мастерскую сушки, но также мастерскую очистки и нитрации. Производительность взрывоопасных мастерских должна быть ограничена.

На тринитровых заводах Германии был осуществлен ряд мероприятий по автоблокировке и автоконтролю технологического процесса. В мастерских нитрации имелись автоматические (электрические или гидравлические) прерыватели подачи ком-

понентов в случае остановки мешалок аппаратов. В нитраторах были установлены контактные термометры сопротивления, сблокированные с аварийной сигнализацией. В нитраторах третьей стадии нитрования такие термометры работали на два предела — нижний (76°) и верхний (96°).

Во всех мастерских нитрации имелись аварийные баки с водой для охлаждения на случай прекращения подачи воды из водопровода, которые включались автоматически при падении давления в водопроводной сети. Во всех мастерских, опасных в пожарном отношении, имелась спринклерная система. Кроме того, в некоторые аппараты (например, в аппарат сушки тротила) был подведен инертный газ.

Производственные мастерские, как правило, строились небольшой мощности, на заводах существовало несколько одинаковых, параллельно работающих мастерских. Мастерские нитрации для получения мононитротолуола, динитротолуола и тринитротолуола строили отдельно (не объединяли в одном здании). В зданиях, где сосредоточивалось большое количество взрывчатых веществ, основное оборудование устанавливали ниже уровня грунта.

Б. ДИНИТРОБЕНЗОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА

Из нитропроизводных бензола в качестве взрывчатого вещества имеет ограниченное применение лишь динитробензол — слабое взрывчатое вещество, к тому же обладающее значительной токсичностью. Тринитробензол — взрывчатое вещество, по силе превосходящее тротил, в заводском масштабе не получают вследствие трудности введения третьей нитрогруппы в динитробензол. Указанное делает использование бензола для производства взрывчатых веществ нерациональным, несмотря на то, что содержание его в природных источниках (нефти и каменном угле) почти в семь раз превосходит содержание толуола, широко используемого для получения тротила.

О размерах применения бензола для производства взрывчатых веществ можно судить по следующим данным. В первую мировую войну производство динитробензола в Германии составляло 27% от общего количества нитросоединений, во вторую мировую войну удельный вес его сократился до 5,5%.

В 1944 г. в Германии было произведено из бензола (в *т*):

динитробензола	15 000
пикриновой кислоты	3 000
гексила	7 000

На производство этих взрывчатых веществ израсходовали 16 000 *т* бензола. Основная же масса его была использована для получения синтетического толуола, на что ежегодно тратилось 43 200 *т* бензола. Синтетический толуол, полученный из бензола и метанола, очень дорог, что резко отражалось на стоимости тротила.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитропроизводных бензола

Бензол представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет жидкость с характерным запахом. Температура кипения его 80,1°, температура плавления 5,58°, удельный вес d_4^{15} =0,8787, d_4^{20} =0,8454.

Технический бензол всегда содержит посторонние примеси. Основными примесями каменноугольного бензола являются сернистые соединения: тиофен (температура кипения 84°) до 0,5% и следы сероуглерода (температура кипения 47°).

Тиофен отличается от бензола способностью энергично окисляться азотной кислотой и поэтому при нитровании бензола дополнительно расходуется азотная кислота на окисление тиофена.

В нефтяном бензоле тиофен и сероуглерод обычно не содержатся, но зато содержится значительное количество (до 5%) бензинов, а также непредельные углеводороды.

К каменноугольному бензолу, предназначенному для нитрования, предъявляются следующие требования: удельный вес d_4^{20} =0,875—0,880; температура кипения в пределах 79,0—80,6°. Степень очистки определяется по поглощению брома (бромное число не выше 0,42 на 100 *мл* бензола) и по окраске от серной кислоты (не выше 0,3 эталона). Кроме того,

в пределах 0,8° должно перегоняться бензола не менее 95% по объему. Испытание бензола на содержание указанных примесей аналогично испытанию толуола, описанному в разделе «тринитротолуол».

Бензол трудно растворим в воде: 100 *мл* воды растворяют 0,082 *мл* его при 20°. Бензол смешивается со спиртом, эфиром, ацетоном, сернистым углеродом, лигроином в любых соотношениях. Он растворяет жиры, масла, каучук, нитроклетчатку и т. д., горит сильно коптящим пламенем.

Бензол ядовит и при работе с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Перевозят бензол в железных цистернах. Так как он имеет высокую температуру затвердевания, то в зимнее время замерзший бензол приходится оттаивать. Для этого обычно применяют тепляки, в которых поддерживается температура в 40—50° и где бензол оттаивает в течение 24—30 час. Применяются и другие способы оттаивания замерзшего бензола.

Мононитробензол образуется при нитровании бензола азотной кислотой или серноазотной смесью по уравнению

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Мононитробензол представляет собой жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля. Кипит он при 210,6°, затвердевает при 5,7°, удельный вес его $d_4^{15°} = 1{,}204$.

Мононитробензол хорошо перегоняется с парами воды. Растворимость его в серной кислоте и серно-азотной смеси при 43° [81] приведена в табл. 33.

Таблица 33

Концентрация H_2SO_4 %	Растворимость мононитробензола %	Концентрация H_2SO_4, содержащей 0,2% HNO_3 %	Растворимость мононитробензола %
50	0,02	40—50	Около 0,015
60	0,03	60	Около 0,02
70	0,04	—	—

Мононитробензол очень слабо растворяется в воде, хорошо — в эфире, спирте, бензоле и крепкой азотной кислоте; способен сам растворять многие органические вещества, в том числе нитроклетчатку, образуя при этом с нитроклетчаткой желатинообразную массу. По химическим свойствам он является типичным нитросоединением, при восстановлении дает анилин. В серной кислоте растворяется, но при наличии нерастворившегося нитробензола, последний экстрагирует безводную серную кислоту из кислотного слоя и дает соединение состава $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$ [82].

В жидком виде мононитробензол не обладает взрывчатыми свойствами, в парообразном же состоянии, в сильно нагретом сосуде под давлением, способен разлагаться с большой силой [83].

Мононитробензол широко применяется как полупродукт анилинокрасочной промышленности для производства анилина. Небольшое количество его идет для приготовления хлоратных взрывчатых веществ, где он играет роль горючего и флегматизатора.

Динитробензол. Нитрованием мононитробензола серно-азотной смесью получают технический динитробензол:

$$C_6H_5(NO_2) + HNO_3 \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O.$$

Скорость нитрования мононитробензола в гомогенных условиях, как показал Мартинсен [84], возрастает до концентрации серной кислоты 69,1%, а затем падает

Гезеренгтон и Массон [85] провели исследование этой реакции в гетерогенных условиях и установили, что реакция нитрования идет только в минеральной фазе.

Мононитробензол может быть проинтрован в мета-динитробензол азотной кислотой в присутствии фтористого бора [86] с выходом до 90%. Нитрование мононитробензола азотнокислым натрием с избытком концентрированной серной кислоты дает такой же хороший выход динитробензола, как и при применении дымящей азотной кислоты.

Динитробензол может быть получен нитрованием бензола и в одну стадию [87].

Технический динитробензол, полученный при нитровании серно-азотной кислотной смесью с ф. н. а.=86% при 75—80°, состоит из трех изомеров и имеет состав (в %) [88, 89]:

мета-динитробензол	90—91
орто-динитробензол	8—9
пара-динитробензол	1—2

Температура затвердевания технического динитробензола 81°.

Изомеры орто- и пара-динитробензола являются нежелательной примесью к мета-динитробензолу. Выход изомера мета-динитробензола зависит от температуры нитрования [88, 90], что видно из табл. 34.

Таблица 34

Температура нитрования °С	Температура затвердевания °С	Состав полученного динитробензола в %		
		мета-	орто-	пара-
—17 до —10	86,9	95,1	2,5	2,4
—5 до +5	86,8	94,7	3,5	1,8
25—29	85,0	92,6	5,0	2,4
65—69	83,0	89,3	7,7	3,0
90—100	80,0	87,0	7,8	1,2
124—129	79,9	85,7	13,9	0,4

В табл. 35—37 приведены некоторые физико-химические константы и свойства изомеров динитробензола, из которых следует, что мета-изомер, основной продукт нитрования, обладает лучшей растворимостью, чем остальные два изомера.

Таблица 35

Наименование продукта	Температура плавления °С	Температура кипения °С
Мета-динитробензол	89,7	302
Орто-динитробензол	116,5	319
Пара-динитробензол	172,1	309

Таблица 36

Изомеры динитробензола	Удельный вес при температуре в °С					Вязкость при 90° г/см сек
	20	90	120	140	160	
Мета-	1,577	1,3644	1,3349	1,3149	1,2957	0,02528
Орто-	1,59	—	1,3119	1,2915	1,1737	—
Пара-	1,625	—	—	—	—	—

Таблица 37

Растворитель	Температура °С	В 100 частях растворяется частей динитробензола		
		мета-	орто-	пара-
Метиловый спирт	20,5	6,75	3,3	0,69
Этиловый спирт	20,5	3,5	1,9	0,40
Пропиловый спирт	20,0	2,4	1,09	0,30
Сероуглерод	17,6	1,35	0,24	0,14
Хлороформ	17,6	32,4	27,1	1,82
Бензол	18,2	39,45	5,68	2,56
Этилацетат	18,2	36,27	12,96	3,56
Толуол	16,5	30,66	3,63	2,36
Четыреххлористый углерод	16,5	1,18	0,14	0,12
Вода	20,0	0,02	0,01	0,01
Вода	100,0	0,32	0,30	0,30

Растворимость мета-динитробензола в 100 частях серной кислоты различной концентрации приведена в табл. 38 [91].

Таблица 38

Температура °С	Растворимость мета-динитробензола в % в серной кислоте различной концентрации в %		
	70	80	90
0	0,60	1,4	7,15
10	0,65	1,4	7,2
25	0,75	1,7	7,9
40	0,90	1,8	9,0
50	1,00	2,2	10,1
60	1,15	2,7	11,25
70	1,40	3,5	13,40
80	1,85	4,0	16,0
90	2,05	4,8	18,6
100	3,00	6,5	22,3

Сравнительно невысокая растворимость мета-динитробензола в серной кислоте облегчает в производстве отделение его от отработанной кислоты

Динитробензол — ядовитое вещество, опасность поражения им усугубляется его летучестью (особенно с парами воды).

Мета-динитробензол — вещество нейтральное, с металлами не взаимодействует.

Орто- и пара-динитробензолы при кипячении с едкими щелочами образуют соответствующие орто- и пара-нитрофенолы. С мета-динитробензолом щелочь реагирует лишь при повышенной температуре, при этом продуктом реакции является, по-видимому, сложное химическое соедине-

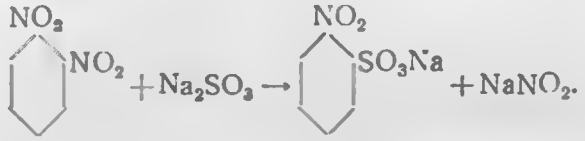
ние неизвестного состава. Орто- и пара-динитробензолы с метилатом и этилатом натрия образуют соответствующие нитроанизолы и нитрофенетолы.

Мета-динитробензол при действии метилата и этилата натрия дает нерастворимые соединения коричневого цвета.

Аммиак и метиламин взаимодействуют лишь с орто- и пара-динитробензолами, давая соответствующие нитроанилины и нитрометиламины по уравнению

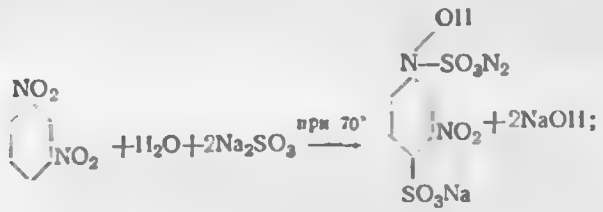
$$C_6H_4(NO_2)_2 + CH_3NH_2 \rightarrow C_6H_4(NO_2)(NHCH_3) + HNO_2.$$

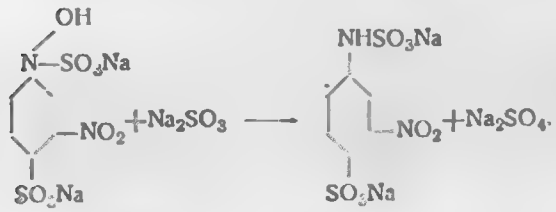
Сульфит натрия замещает нитрогруппу на сульфогруппу в орто- и пара-динитробензолах по уравнению



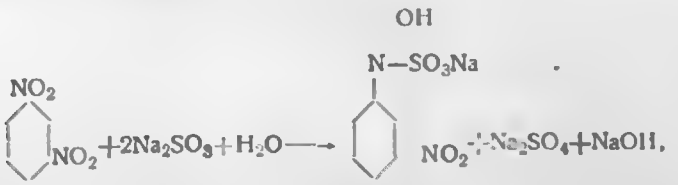
С мета-динитробензолом сульфит натрия взаимодействует лишь при повышенной температуре.

Как показала О. М. Голосенко, реакция протекает по схеме

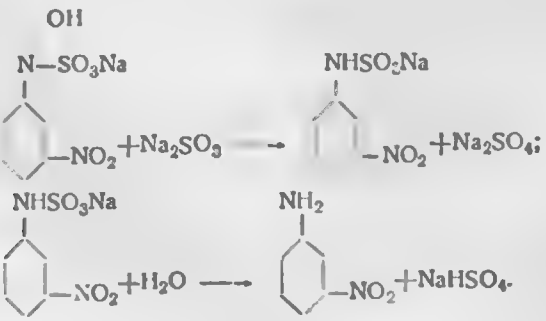




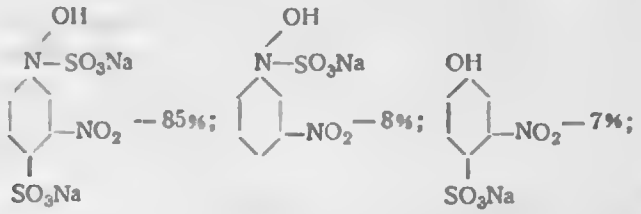
Побочно протекает процесс



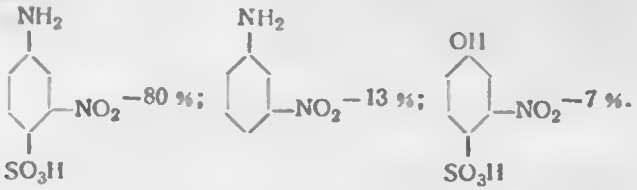
который в дальнейшем при подкислении приводит к образованию несульфированных динитро-



Соотношения между образующимися соединениями:
до подкисления



после подкисления



Динитробензол является взрывчатым веществом весьма стойким при повышенной температуре и малочувствительным к механическим воздействиям (чувствительность к удару меньше, чем у тротила). По взрывчатым свойствам он слабее тротила примерно на 13% [35].

Теплота взрыва динитробензола равна 820 *ккал/кг*, объем газообразных продуктов взрыва 635 *л/кг*, скорость детонации 6100 *м/сек*, фугасность 255 *мл*, бризантный эффект по Касту 3,4 *мм*, по Гессу — 10 *мм*.

Динитробензол плохо воспримчив к детонации: литой требует очень мощного детонатора, не прессованный детонирует от капсюля с 1,5 *г* гремучей ртути, прессованный под давлением 290 *кг/см*^{2} с плотностью 1,29 детонирует от капсюля с 3 *г* гремучей ртути, а прессованный под давлением 850 *кг/см*^{2} до плотности 1,44 не детонирует от трехграммового капсюля.

Динитробензол с мощным детонатором может применяться для снаряжения снарядов как самостоятельное взрывчатое вещество в прессованном и литом состоянии, при этом плотность отливки колеблется в пределах 1,48—1,5. Чаще всего динитробензол применяется в виде смесей с аммонийной селитрой, а также в виде сплавов с другими взрывчатыми веществами.

Для производства динитробензола имеется большая сырьевая база, что является значительным преимуществом его перед другими индивидуальными взрывчатыми веществами. Поэтому в военное время производство динитробензола значительно расширяется.

Большим недостатком динитробензола является его ядовитость. Вследствие этого в мирное время обычно его производят только в количествах, способных удовлетворить потребность в нем анилино-красочной промышленности для приготовления мета-нитроанилина и мета-фенилендиамина, являющихся полупродуктами для красителей. В военное время динитробензол часто получают в цехах, производящих тротил (когда отсутствует толуол), так как исходные и промежуточные продукты, применяемые при производстве тротила и динитробензола, достаточно близки по свойствам.

Во время первой мировой войны пикриновую кислоту применяли в сплаве с динитробензолом и небольшим количеством вазелина, в качестве флегматизатора (87% пикриновой кислоты, 10% динитробензола и 3% вазелина). В Англии этим сплавом снаряжали бронебойные снаряды и снаряды больших калибров. В Германии использовали смесь перхлората калия с динитробензолом состава: 56% $KClO_4$; 32% динитробензола; 12% динитронафталина. Такая смесь при нагревании разжижается и поэтому ею легко можно заливать боеприпасы.

Сплавы динитробензола с тротилом применения не нашли, так как они плавятся при низкой температуре.

Во время второй мировой войны динитробензол употреблялся в смеси с аммонийной селитрой и другими взрывчатыми веществами для снаряжения главным образом авиабомб. В Германии авиабомбы с динитробензолом снаряжали так называемым кусковым методом: куски тэна, гексогена, кальциевой и аммонийной селитры заливали расплавленным динитробензолом.

Применение динитробензола для производства суррогатных взрывчатых веществ позволяет расширить сырьевую базу.

Тринитробензол. Изомер 1, 3, 5- впервые получен Геппом [16] в 1870 г. действием высококонцентрированной серно-азотной смеси на динитробензол при высокой температуре

$$C_6H_4(NO_2)_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + H_2O.$$

1, 3, 5-Тринитробензол кристаллизуется из спирта в виде белых пластинок ромбической формы. Температура затвердевания его 123,25°, удельный вес 1,69. Практически достижимая плотность при прессовании 1,65.

В табл. 39 приведены данные по растворимости 1, 3, 5-тринитробензола в различных растворителях [92], а в табл. 40 — растворимость в серной кислоте. Из таблиц видно, что лучшим растворителем для 1, 3, 5-тринитробензола являются пиридин и ацетон. Растворимость 1, 3, 5-тринитробензола в серной кислоте практически равна растворимости метадинитробензола (см. табл. 38).

Таблица 39

Растворитель	Растворимость тринитробензола (в 100 г растворителя) в г при температуре в °С		
	17	50	100
Пиридин	112,60	194,23	—
Ацетон	59,11	160,67	—
Этилацетат	29,83	52,40	—
Толуол	11,86	46,31	—
Бензол	6,18	25,70	—
Хлороформ	6,24	18,42	—
Метанол	3,76	7,62	—
Этанол	2,09	4,57	—
Эфир	1,70	2,72 (при 32°)	—
Сероуглерод	0,24	0,44 (при 33°)	—
Вода	0,03	0,10	0,50

В табл. 41 приведена температура плавления сплавов 1, 3, 5-тринитробензола с мета-динитробензолом, которая, как видно из приведенных данных, вначале снижается, а затем растет. Это указывает на существование эвтектической смеси из 1, 3, 5-тринитробензола и мета-динитробензола. Действительно, тринитробензол 1, 3, 5 дает с мета-динитробензолом эвтектическую смесь, плавящуюся при 61,9° [87]. Некоторые исследователи [92, 93] принимали этот состав за нестойкую модификацию 1, 3,5-тринитробензола. Урбанский [94] убедительно показал отсутствие диморфизма 1, 3, 5-тринитробензола.

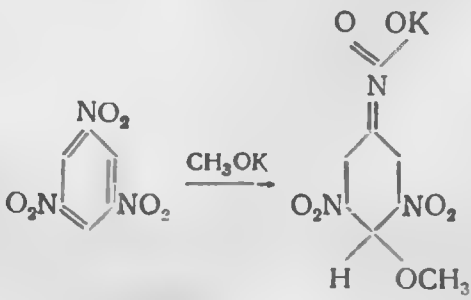
Таблица 40

Температура °С	Растворимость тринитробензола в % в серной кислоте различной концентрации в %			
	70	80	90	100
25	0,5	1,05	7,8	21,5
40	0,75	1,75	8,6	24,0
50	0,9	1,9	11,3	26,5
60	1,15	2,3	11,65	28,0
70	1,2	2,95	12,05	32,0
80	1,5	3,75	14,75	34,3
90	2,0	4,15	17,75	37,0
100	2,5	5,90	21,30	42,4

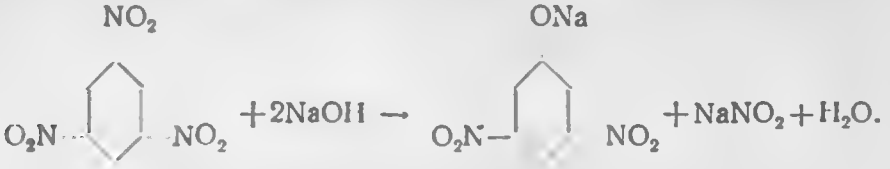
Таблица 41

Состав сплава тринитробензола с динитробензолом %		Температура плавления сплава °С
1, 3, 5-тринитробензол	*м*-динитробензол	
100	0	120,3
90	10	109,8
80	20	98,3
70	30	86,2
60	40	74,2
55	45	65,5
50	50	61,9
40	60	65,5
30	70	72,3
20	80	78,2
10	90	84,5
0	100	89,9

1, 3, 5-Тринитробензол — вещество нейтральное, с металлами и их кислами не взаимодействует. Со спиртовыми растворами щелочей подобно тротилу дает металлические производные красного цвета, имеющие низкую температуру вспышки и высокую чувствительность к механическим воздействиям:

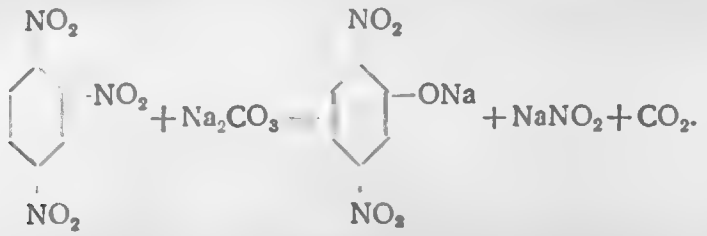


Восстановлением оловом в соляной кислоте тринитробензол превращается в триаминобензол. Некоторые окислители (например, $K_3[Fe(CN)_6]$) переводят 1, 3, 5-тринитробензол в пикриновую кислоту. Разбавленный раствор едкого натра переводит 1, 3, 5-тринитробензол в динитрофенолят натрия:

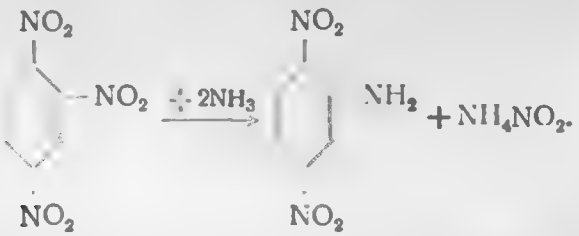


Действие газообразного аммиака при низкой температуре на 1, 2, 3-тринитробензол приводит к образованию красно-коричневой кристаллической массы (с металлическим блеском), отвечающей по составу формуле $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot 2NH_3$. Наличие влаги, а также понижение температуры значительно повышают скорость взаимодействия. Подобно тротилу, 1, 3, 5-тринитробензол с рядом аминов, а также других соединений дает комплексы [95, 96]. С флороглюцином в щелочном растворе 1, 3, 5-тринитробензол образует полициклические соединения [97].

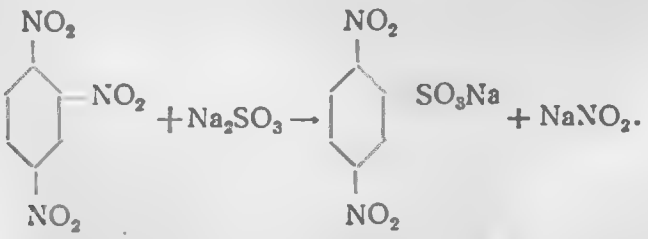
Несимметричные тринитробензолы более реакционноспособны. Так, замена нитрогруппы на гидроксил у них происходит даже при действии слабых растворов соды:



При нагревании несимметричных тринитробензолов с водным раствором аммиака нитрогруппа замещается на аминогруппу:



При действии водного раствора сульфита натрия на несимметричные изомеры получаются натриевые соли динитробензолсульфокислоты:



Симметричный 1, 3, 5-тринитробензол образует растворимое в щелочном или нейтральном растворе соединение $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Na_2SO_3$. В кислом растворе это соединение распадается по уравнению

$$C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + H_2O + Na_2SO_4 + SO_3.$$

На этом свойстве основан способ выделения тринитробензола из его сплава с динитробензолом.

Стойкость тринитробензола равна стойкости тротила, чувствительность его к удару значительно выше (он взрывается при падении 2 *кг* груза с высоты 46 *см*, а тротил — с высоты 100 *см*) [35]. По сравнению с тротилом сырьевая база для его производства более широкая и в случае благоприятного разрешения проблемы получения тринитробензол смог бы найти такое же применение, как и тротил. Незначительное количество тринитробензола было применено в первую мировую войну для снаряжения морских бронебойных снарядов.

В табл. 42 приведены взрывчатые свойства тринитробензола.

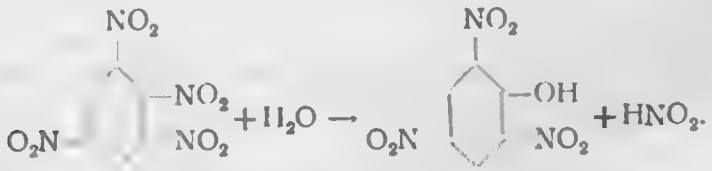
Таблица 42

Характеристика	Тринитробензол
Объем газообразных продуктов взрыва в *л/кг*	711
Теплота взрыва в *ккал/кг*	1104
Скорость детонации в *м/сек*	7300
Бризантность по Касту в *мм*	4,7
Фугасность в *мл*	325

Тетранитробензол [98] — изомер 1, 2, 3, 5- — представляет собой кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 129—130°. Плавится без разложения в расплавленном виде, не разлагается в течение 6 час.

Жидкости, содержащие в своей молекуле кислород (спирт, ацетон, эфир и др.), разлагают его. В углеводородах и их галогенопроизводных 1, 2, 3, 5-тетранитробензол достаточно хорошо растворяется (особенно при нагревании) и может быть из них перекристаллизован.

В воде 1, 2, 3, 5-тетранитробензол практически не растворяется, но при стоянии его в сосуде с водой последняя уже через полчаса приобретает желтый цвет. Окраска обязана взаимодействию 1, 2, 3, 5-тетранитробензола с водой, приводящему к образованию пикриновой кислоты:



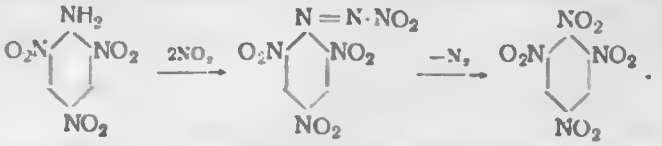
Скорость разложения увеличивается при повышении температуры, и кипящая вода в течение нескольких минут полностью превращает 1, 2, 3, 5-тетранитробензол в пикриновую кислоту. Однако хранение продукта на воздухе вследствие его ничтожной гигроскопичности практически не приводит к разложению.

Водный раствор щелочи разлагает 1, 2, 3, 5-тетранитробензол на пикраты и нитриты. При действии метилата натрия в абсолютном метиловом спирте уже на холоду образуется тринитроанизол. При действии водного раствора аммиака 1, 2, 3, 5-тетранитробензол количественно превращается в пикрамид.

Тетранитробензол является мощным взрывчатым веществом, его разрушающая сила на 60% выше тротила (расширение в бомбе Трауцля 447 *мл*), однако он обладает значительно большей чувствительностью к механическим воздействиям.

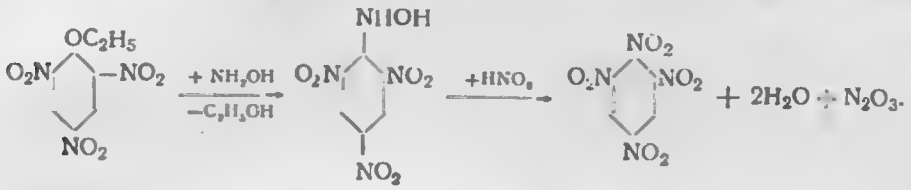
Как взрывчатое вещество 1, 2, 3, 5-тетранитробензол практического применения не находит.

В лаборатории 1, 2, 3, 5-тетранитробензол может быть получен по Голлеману [99], пропусканием двуокиси азота через суспендированный в 65%-ной азотной кислоте пикрамид:

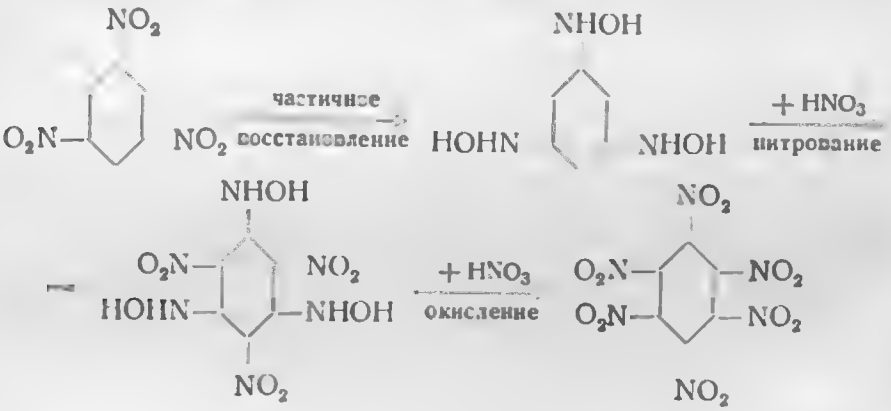


Очистка полученного по этому способу продукта производится перекристаллизацией его из бензола. Бензольный раствор предварительно обрабатывают серной кислотой для извлечения примесей и промывают водой до нейтральной реакции.

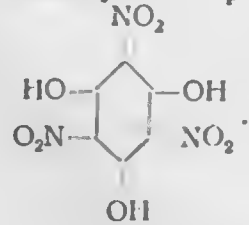
По Борше 1, 2, 3, 5-тетранитробензол может быть получен из тринитрофенетола путем нагревания его спиртового раствора с гидроксиламином и последующего нагревания полученного тринитрофенилгидроксиламина с концентрированной азотной кислотой:



Осуществлен синтез гексанитробензола по следующей схеме:



Гексанитробензол представляет собой белое кристаллическое вещество желтоватого или зеленоватого оттенка. Плотность его порядка 2,0, температура плавления 240—250° (в зависимости от способа очистки). На воздухе быстро желтеет, превращаясь в тринитрофлороглюцин



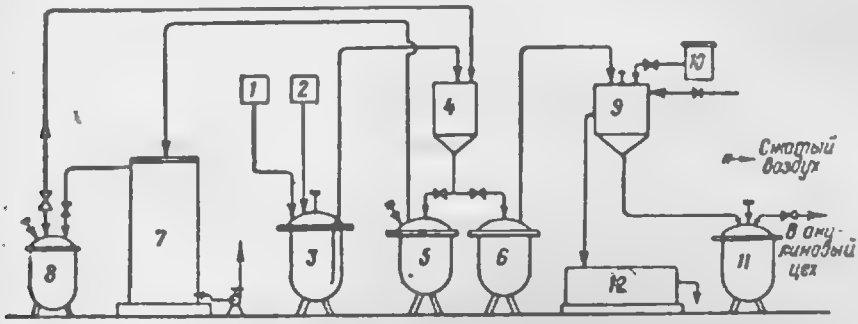
Мощность гексанитробензола, по-видимому, выше, чем нитроглицерина [81].

§ 2. Технология производства нитропроизводных бензола

Получение мононитробензола. Мононитробензол производится анилино-красочной промышленностью и промышленностью взрывчатых веществ. В первом случае мононитробензол предназначается

в основном для получения из него анилина, во втором случае — для получения динитробензола. В зависимости от назначения мононитробензола к нему предъявляются различные требования, и поэтому технологический процесс нитрования бензола до мононитробензола должен обеспечивать получение продукта нужного качества.

Так, в мононитробензоле, идущем в дальнейшем на переработку в анилин, не должно содержаться динитробензола, что достигается использованием слабых кислотных смесей, а в случае периодического процесса — применением прямого слива компонентов. В случае дальнейшего превращения мононитробензола в динитробензол наличие в первом примесей динитробензола вполне допустимо, следовательно, технологическое оформление процесса нитрования в данном случае не будет связано с этим



Фиг. 52. Схема установки для получения мононитробензола периодическим методом.

1, 2 и *10*—мерники, *3*—нитратор, *4*—сепаратор, *5, 6, 8* и *11*—подъемники, *7*—отстойная колонна, *9*—воронка, *12*—ловушка.

требованием, и поэтому можно для интенсификации процесса использовать такие факторы как «обратный» слив компонентов, кислотооборот, повышенную температуру при нитровании и др.

Получение мононитробензола периодическим методом на анилинокрасочных заводах показано на фиг. 52.

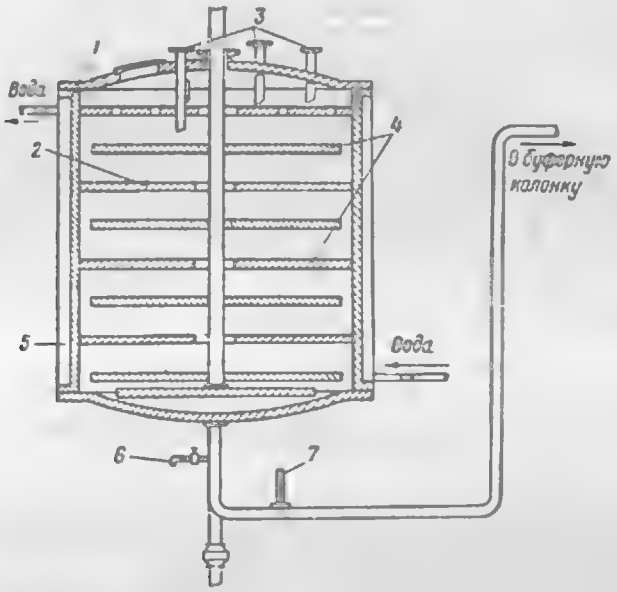
В нитратор *3* заливают из мерника *1* бензол. Нитрование ведется путем медленного слива кислотной смеси из мерника *2*. По окончании процесса содержимое нитратора сжатым воздухом передавливается в сепаратор *4*, где мононитробензол отстаивается от отработанной кислоты. Отработанная кислота из сепаратора сливается в подъемник *5* и оттуда сжатым воздухом передавливается в отстойную колонну *7*. По мере отстоя и охлаждения нитробензол, выделенный из отработанной кислоты, сливается из верхней части колонны в подъемник *8* и подается в сепаратор *4*. Нитробензол из сепаратора *4* через подъемник *6* подается в воронку *9*, где производится содовая и водная промывка. Промывные воды через ловушку *12* идут в канализацию, а нитробензол с помощью подъемника *11* передается в анилиновый цех.

Для нитрования применяют кислотную смесь состава: 58—60% H_2SO_4; 30—32% HNO_3 и 8—10% H_2O. Азотную кислоту на нитрование берут с избытком в 2%. В начале слива кислотной смеси к бензолу температура держится 10—20°, а к концу слива поднимается до 40—50°. Продолжительность слива зависит от интенсивности охлаждения. По окончании слива массу перемешивают в нитраторе при 60° в течение часа для полного завершения процесса. Сепарация продолжается час, при этом в нитробензоле остается около 1% отработанной кислоты. Затем нитробензол промывают три-четыре раза водой, содовым раствором и снова водой. Выход продукта составляет 96—98%.

«Прямой» слив компонентов, практикуемый на анилино-красочных заводах, резко увеличивает время нитрования, но зато практически гарантирует отсутствие примеси динитробензола, что весьма важно для дальнейшего использования нитробензола.

На английских заводах для удобства регулирования температуры в нитратор вместе с бензолом заливают 2—2,5 части на одну часть бензола отработанной кислоты и уже к этой смеси постепенно приливают кислотную смесь.

С целью сокращения времени процесса В. И. Маляревским было предложено проводить нитрование при более высокой температуре, порядка 80° [100]. Однако радикальным решением вопроса производительности аппаратуры является осуществление процесса непрерывным методом. Теоретические основы этого процесса, определение скоростей и места реакции в гетерогенных условиях проработаны Льюисом и Суэном [66]. Авторы показали, что нитрование протекает в минеральной и органической фазах. В последней фазе скорость в десять раз меньше, чем в первой. Скорость реакции определяется составом кислотной смеси и особенно содержанием в ней



Фиг. 53. Нитратор непрерывного действия.

1—корпус, *2*—неподвижные диски, *3*—штуцеры для ввода компонентов, *4*—подвижные диски, *5*—рубашка, *6*—кран для отбора проб, *7*—термометр.

HNO_3. Так, изменение количества HNO_3 на 3 молярных процента вызывает изменение скорости почти в десять раз. При этом интересно, что изменение содержания в смеси H_2O оказывает на скорость меньшее влияние (изменение скорости в десять раз имеет место лишь при изменении количества H_2O на 5 молярных процентов).

Кобе и Милле [101] на основании изучения влияния различных факторов на реакцию нитрования бензола установили, что 98%-ный выход мононитробензола может быть достигнут при соблюдении следующих условий нитрования: весовое отношение серной кислоты к бензолу 1 : 2; концентрация серной кислоты 84%; молярное отношение HNO_3 к бензолу 1; температура нитрования 60°; время нитрования 40 мин.

Известно несколько схем нитрования бензола до нитробензола непрерывным методом. В книге А. Г. Касаткина и А. Н. Плановского [102] описаны схемы и конструкции нитраторов непрерывного действия Куберского, Неймана и Меера. Осуществляют нитрование толуола и бензола в так называемом дисковом нитраторе (фиг. 53).

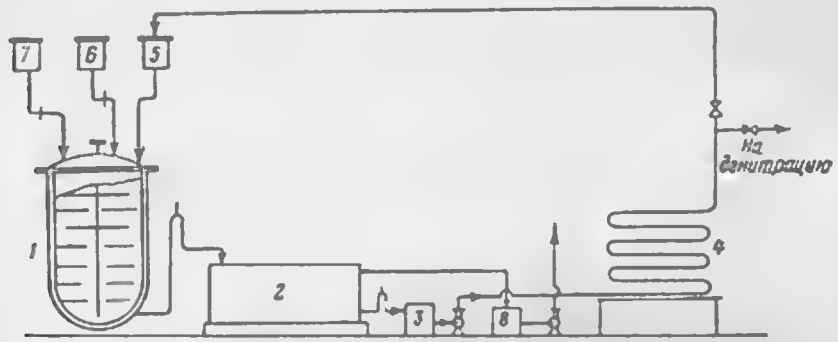
Нитратор представляет собой чугунный цилиндрический сосуд со сферическим дном и крышкой. Внутри него расположено четыре чугунных неподвижных диска. Между неподвижными дисками находятся чугунные подвижные диски, укрепленные на валу и вращающиеся со скоростью около 1000 об/мин. Диски расположены поочередно, начиная с верхнего подвижного.

На дне нитратора для увеличения скорости выхода эмульсии лежит чугунная улитка — диск с ребрами в нижней части, доходящими до стенок нитратора и не

доходящими до центра. Ребра улитки направлены против вращения жидкости в нитраторе, с тем чтобы происходило отбрасывание от стенок к центру дна, где расположено выходное отверстие.

Неподвижные диски плотно подходят к стенкам нитратора, в центре дисков имеются отверстия для прохода вала мешалки и жидкости. На верхней и нижней поверхности неподвижных дисков для лучшего перемешивания укреплены радиально расположенные ребра. Подвижные диски плотно насажены на вал и не доходят до стенок нитратора. Они также снабжены ребрами.

Снаружи нитратор имеет рубашку для охлаждения. В крышке нитратора сделан люк, отверстия для ввода компонентов и отверстие для газоотводной трубы. Ко дну нитратора присоединена трехдюймовая выводная трубка с отводом для взятия проб и футляром для термометра. Исходящая труба для постоянного наполнения нитратора поднимается вверх несколько выше середины нитратора, а затем опускается и соединяется с буферной колонкой. В верхней части трубы (гидравлике) имеется воздушник.



Фиг. 54. Схема установки для непрерывного нитрования бензола.

1—нитратор, *2*—сепаратор, *3* и *8*—приемники, *4* холодильник, *5*, *6* и *7*—напорные бачки.

Как видно из фиг. 53, охлаждающая поверхность нитратора ограничена одной рубашкой и поместить в нитратор змеевик нельзя. Для увеличения производительности нитратора производится дополнительное охлаждение смеси отработанной кислотой этой же стадии, охлажденной в наружном змеевике.

Применение отработанной кислоты для охлаждения затрудняет использование аппаратов этой конструкции для введения второй и особенно третьей нитрогруппы, так как вызывает необходимость извлечения из отработанной кислоты растворенного нитропродукта во избежание высаживания его в трубах холодильника.

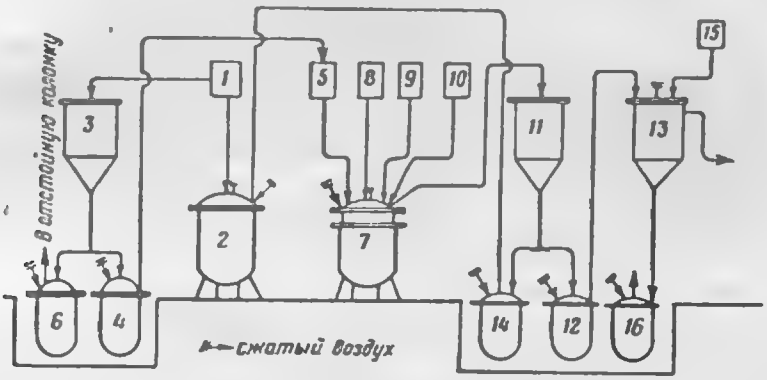
Превращение бензола в мононитробензол осуществляется следующим образом (фиг. 54). В нитратор *1* при работающей мешалке и включенном охлаждении непрерывно и одновременно вводятся из бачков *5*, *6* и *7* охлажденная отработанная кислота, бензол и кислотная смесь состава: 55% H_2SO_4; 38% HNO_3; и 7% H_2O. Вместо кислотной смеси можно вводить азотную и серную кислоты. Компоненты подаются самотеком через дозаторы в верхнюю часть нитратора. Необходимая температура (50—60°) поддерживается с помощью холодной воды, подаваемой в рубашку и охлажденной отработанной кислоты. Благодаря возврату отработанной кислоты модуль в нитраторе получается равным 20.

Из нитратора нитромасса перетекает в сепаратор *2*. Отделившийся нитробензол через приемник *8* центробежным насосом перекачивается на промывку. Отработанная кислота через приемник *3* центробежным насосом гонится в холодильник *4*, где охлаждается до 25—30°, и оттуда часть ее через бачок *5* возвращается в нитратор в качестве охлаждающего агента, а остальная часть идет на денитрацию. Для охлаждения отработанной кислоты применяются оросительные холодильники, расположенные возле здания.

Оросительные холодильники выполнены из чугунных или стальных цельнотянутых труб, расположенных в виде 4—8 вертикальных секций по 12 горизонтальных рядов. Каждые две секции имеют общую линию, соединяющую их с нижним и верхним коллекторами. Секции можно при помощи кранов выключить на ремонт. Каждая секция при помощи трубы с отверстиями орошается сверху водой из водопровода. Кислота в холодильник поступает снизу, а выходит сверху.

Правильность ведения процесса контролируется наблюдением температуры в нитраторе и определениями через каждые 30 мин. удельного веса нитробензола (должен быть 1,2) и отработанной кислоты (должен быть 1,72—1,73). Один раз в сутки делается полный анализ отработанной кислоты, который должен быть в пределах: 73,5—74% H_2SO_4; 0,5—1% HNO_3; 0,2—0,3% N_2O_3 и 0,5—0,8% нитропродуктов.

Достоинством этого процесса является большая производительность нитратора благодаря мощной охлаждающей системе, вынесенной наружу. Существенным недостатком, как уже говорилось ранее, является трудность применения подобной установки для проведения второй фазы нит-



Фиг. 55. Схема получения динитробензола.

1, 5, 8, 9, 10 и 15—напорные бачки (мерники). *2*—экстрактор. *3* и *11*—сепаратор. *4, 6, 12, 14* и *16*—подъемники. *7*—нитратор. *13*—промывная воронка.

рования, так как это потребует очистки второй отработанной кислоты от легко застывающего динитробензола. Кроме того, оросительные холодильники доставляют сравнительно много хлопот в эксплуатации вследствие коррозии труб.

Получение динитробензола. Динитробензол получают путем нитрования бензола в две стадии. При проведении первой стадии (получение мононитробензола) на заводах взрывчатых веществ полностью используют отработанную кислоту от второй стадии. Мононитробензол, предназначенный для анилина, получают нитрованием бензола кислотной смесью, составленной из чистых кислот, что предотвращает загрязнение мононитросоединения динитросоединением. На анилино-красочных заводах динитробензол получают по следующей схеме (фиг. 55).

Мононитробензол из напорного бака *1* поступает в экстрактор *2* на экстрагирование динитробензола из отработанной кислоты. По окончании экстрагирования масса сжатым воздухом передается в сепаратор *3*, откуда отстоявшийся нитробензол через подъемники передается в напорный бачок *5*, а отработанная кислота подъемником *6* подается в отстойную колонну.

В нитратор *7* заливается из мерника *5* нитробензол и из мерника *8* — купоросное масло. Нитрование ведется путем слива нитросмеси из мерника *9* к нитробензолу, находящемуся в нитраторе. По окончании нитрования нитромасса разбавляется водой (из мерника *10*) до определенной концентрации отработанной кислоты с целью максимального выса-

живания динитробензола. Затем содержимое нитратора сжатым воздухом передавливается в сепаратор *11*.

После отстоя динитробензол в расплавленном виде подъемником *12* передается в промывную воронку *13*, а вторая отработанная кислота подъемником *14* передается в экстрактор *2*. Промывная вода и содовый раствор (подаваемый из мерника *15*) спускаются в ловушки, а динитробензол подъемником *16* подается на сушку.

Режим работы. В нитратор одновременно загружают нитробензол и 98%-ное купоросное масло в соотношении 1 : 1. Нитрование ведется путем слива нитросмеси состава: 27—28% H_2SO_4; 67—68% HNO_3 и 4—5% H_2O. Количество смеси берут из расчета 7—10% избытка азотной кислоты. Слив проводят восемь часов при постепенном повышении температуры до 70—75°.

После слива нитросмеси температуру поднимают до 90° и дают двухчасовую выдержку. После первого часа выдержки берут пробу для анализа отработанной кислоты, которая должна иметь состав: 86—87% H_2SO_4, 0,5% HNO_3 и 13,5% H_2O. Температура затвердевания динитробензола должна быть не ниже 80° (промытого, сухого продукта). Если анализ дает неудовлетворительные результаты, то операцию исправляют путем добавки нитросмеси и дополнительной выдержки. После получения удовлетворительного анализа динитробензол отделяют от отработанной кислоты и передают на промывку.

Серная кислота удаляется из динитробензола труднее, чем из тротила вследствие образования солеобразного соединения $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Кроме того, большие затруднения при промывке представляет значительная летучесть динитробензола с водяным паром, что может вызвать отравление.

Полученный после нитрования динитробензол имеет температуру затвердевания 81° и содержит до 8% примесей, представляющих собой в основном орто- и пара-динитробензолы, а также небольшие количества продуктов окисления пикриновой и стифниновой кислот. Количество примесей зависит главным образом от температуры нитрования [103], и которое влияние оказывает также и состав кислотной смеси [104].

Очищают динитробензол сульфитом натрия. Отличительной особенностью сульфитной очистки динитробензола является то, что сульфит натрия уже при 79° взаимодействует со всеми тремя изомерами со значительной скоростью, переводя их в растворимые в воде натриевые соли нитробензолсульфокислоты. Это делает невозможной очистку динитробензола в расплавленном состоянии вследствие того, что температура плавления даже неочищенного продукта 81°, а очищенного 89,5°.

Так как скорость взаимодействия сульфита натрия с отдельными изомерами динитробензола зависит от температуры, то соотношение между скоростями может быть изменено снижением температуры. Поэтому сульфитную очистку проводят по методу Голосенко при 65°, закристаллизовав предварительно расплавленный динитробензол. При этом сульфит натрия добавляют в количестве, равном количеству примесей.

Таким образом, сульфитную очистку динитробензола проводят так же как и очистку тротила, с той лишь разницей, что первую порцию сульфита натрия добавляют не при 76°, как для тротила, а при 65°.

Очищенный сульфитом натрия динитробензол сушат в расплавленном виде в сушильной ванне при температуре 110—120° и далее подвергают чешуированию. Полученный продукт имеет температуру затвердевания 89,5°, т. е. представляет собой почти чистый мета-динитробензол.

На германских заводах во время второй мировой войны динитробензол получали также в две фазы.

На одном из заводов, производившем только мононитробензол (70 т), нитрование бензола до мононитробензола велось непрерывно в семи нитраторах. Нитраторы бы-

ли снабжены мешалками с большим числом лопастей, скорость вращения которых 80 об/мин. Нитросмесь употреблялась состава 51% H_2SO_4 и 34% HNO_3.

По этой схеме реагенты подводятся к днищу аппарата свинцовыми трубами. Продолжительность пребывания реакционной массы в нитраторе — три часа. Реакционная масса выводится сверху свинцовой трубкой, из которой продукты реакции поступают в одну сборную свинцовую трубу, общую для всех нитраторов. Из этой трубы нитромасса попадает в один из двух (работающих поочередно и периодически) сборников (V — 21 $м^3$), снабженных мешалками. После наполнения сборника нитромасса перемешивается в нем полчаса. Затем после отстаивания отделившийся нитробензол отсасывают с помощью сифона в запасной бак, а отработанную кислоту, содержащую около 70% H_2SO_4, передают в другой бак.

Нитробензол промывают дважды водой и один раз раствором соды или едкого натра. Непронитрованные углеводороды отгоняют острым паром до повышения удельного веса дестиллята до 1,17.

В качестве нитрующей смеси использовали всю отработанную кислоту от получения динитробензола с добавкой к ней азотной кислоты или меланжа. Температура нитрования составляла 35—50°, температура выдержки 50°. Отделение мононитробензола производилось сепарацией в нитраторе. Перед денитрацией остатки продукта экстрагировали из отработанной кислоты бензолом при температуре 35°.

Для второй фазы использовалась кислотная смесь состава 65% H_2SO_4, 27% HNO_3 и 8% H_2O (избыток азотной кислоты 5% против теоретически необходимого). Температура слива компонентов составляла 30—50°, температура выдержки —90°. Низкая температура слива обеспечивала больший выход мета-динитробензола. Динитробензол, выходящий на очистку, имел температуру затвердевания 81—82°. По окончании процесса нитромассу разбавляли водой до концентрации 82% H_2SO_4 и затем тут же в нитраторе производилась сепарация. Вторая отработанная кислота использовалась в первой фазе для нитрования бензола до мононитробензола.

Динитробензол в расплавленном виде промывали два раза горячей водой, затем два раза сульфитом натрия и затем еще два раза горячей водой. Сушили динитробензол при температуре 100° в аппаратах периодического действия. По окончании сушки динитробензол не подвергали чешуированию, как это делается с тротилом, а прямо в расплавленном виде перекачивали в обогреваемые железнодорожные цистерны и отправляли на снаряжательные заводы. Очищенный сульфитом натрия динитробензол имел температуру затвердевания 88,5°.

Затраты материалов на одну тонну динитробензола составляли (в *кг*):

Бензол	575
H_2SO_4 в виде олеума	975
HNO_3 в виде меланжа	935
Na_2SO_3	14

Динитробензол применялся в смесях с аммонийной селитрой и другими взрывчатыми веществами. Основными объектами, в которых использовался динитробензол, были авиационные бомбы. Наиболее распространенный состав для снаряжения: 50% динитробензола, 35% аммонийной селитры, 15% гексогена. Ввиду большой токсичности динитробензола снаряжение динитробензолом производили заливкой в специально оборудованных мастерских с мощной вентиляционной системой и полной герметизацией оборудования. Чтобы избежать сверления составов, содержащих динитробензол, и предупредить образование ядовитой пыли, под гнездо взрывателя доливали чистый тротил.

На германских заводах вырабатывалось ежемесячно около 1200 *т* динитробензола, а всего за время войны было изготовлено 60 000 *т*, что составляло около 5% от общего количества взрывчатых веществ, произведенных в Германии за весь период второй мировой войны.

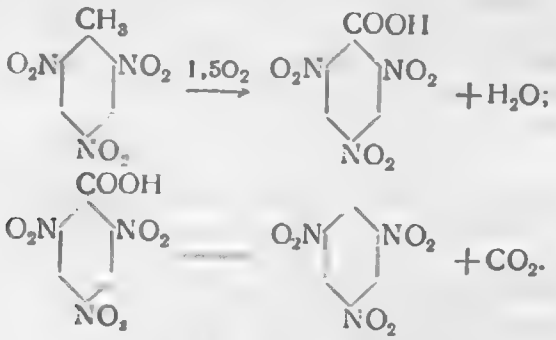
Получение тринитробензола. В литературе описан ряд способов получения тринитробензола, которые можно разбить на две группы: получение косвенным путем и получение непосредственным нит-

рованием бензола в три ступени. Наибольший практический интерес представляют способы, относящиеся ко второй группе, так как исходным продуктом для тринитробензола является динитробензол, производство которого из бензола достаточно экономично и не представляет затруднений.

В начале рассмотрим получение тринитробензола косвенными методами:

1. Получение тринитробензола из 2, 4, 6-тринитротолуола путем окисления его различными окислителями.

Превращение тринитротолуола протекает в две фазы:



Для осуществления первой фазы применяют различные окислители и соответственно разные условия. Вторая фаза происходит сравнительно легко благодаря наличию трех нитрогрупп, активирующих группу COOH. Превращение тринитробензойной кислоты производится путем кипячения раствора ее в воде (на 1 объемную часть берут 15 частей воды) в течение 5—6 час.

Первая фаза может быть осуществлена по следующим вариантам.

а) *окисление 2, 4, 6-тринитротолуола азотной кислотой.* Условия реакции следующие: 1 вес. ч. тротила растворяется в 4 вес. ч. 93%-ной серной кислоты, и к раствору, нагретому до 190°, постепенно приливают серно-азотную смесь состава 50% H_2SO_4 40% HNO_3 и 10% H_2O в количестве 11 вес. ч. Общая продолжительность нагревания 40 час.

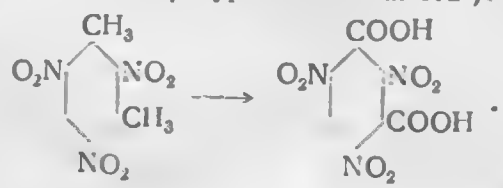
При проверке этого способа на заводе в Сен Шама (Франция) произошел сильный взрыв 98]. Изучением причин взрыва было установлено, что для полного растворения тринитротолуола в 93%-ной серной кислоте при 190° нужно брать не четыре а шесть частей ее на одну часть тринитротолуола. Кроме того, оказалось что при вдувании в смесь воздуха происходит разложение тротила, сопровождающееся взрывом.

б) *окисление хромовой смесью.* Действие хромового ангидрида и солей хромовой кислоты в присутствии серной кислоты на 2, 4 6-тринитротолуол является значительно менее опасным способом получения тринитробензола. Окисление проводят следующим образом [92].

В чугунном аппарате растворяют 12 *кг* тротила в 200 *кг* купоросного масла при 80°, охлаждают до 40° и при этой температуре прибавляют небольшими порциями 20 *кг* бихромата в течение трех часов. После этого смесь оставляют в покое на пять часов, затем разбавляют водой. Полученную тринитробензойную кислоту превращают в тринитробензол, как описано ранее.

С помощью перманганата окислить тротил до тринитробензойной кислоты не удается. Окисление хромом приводит к выходу тринитробензола, равному только 10%. Аналогичные результаты дает применение пятихлористого фосфора.

2. Получение тринитробензола окислением 2, 4, 6-тринитро-мета-ксилола хромовой смесью. Продуктом реакции является 2, 4, 6-тринитро-изофталевая кислота (температура плавления 192°):



Переход тринитроизофталевой кислоты в тринитробензол происходит лишь при температуре плавления ее, т. е. выше 200°, что является весьма опасным.

3. Получение тринитробензола из тринитробензальдегида [105]. Под действием спиртовых щелочей, преимущественно аммиака, тринитробензальдегид на холоду легко превращается в симметричный тринитробензол.

3 вес. ч. тринитробензальдегида растворяют в 30 вес. ч. этилового спирта и к подогретому раствору прибавляют 1 вес. ч. концентрированного аммиака. Массу перемешивают и охлаждают.

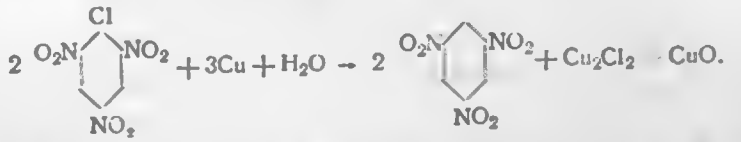
Указанные способы получения тринитробензола не могут представлять практического интереса, так как исходные продукты являются сами по себе достаточно хорошими взрывчатыми веществами и превращение их в тринитробензол не целесообразно, особенно, если учесть большую опасность проведения этой операции.

Некоторый интерес может иметь способ получения тринитробензола из тринитрохлорбензола (пикрилхлорида) по той причине, что исходным сырьем для получения последнего является бензол и, кроме того, превращение динитрохлорбензола в тринитрохлорбензол осуществляется легче, чем превращение динитробензола в тринитробензол вследствие повышения скорости нитрования за счет присутствия в ядре хлора. Производство динитрохлорбензола не представляет затруднений, оно широко осуществляется в анилино-красочной промышленности и в производстве взрывчатых веществ (для получения пикриновой кислоты и др.).

Превращение динитрохлорбензола в тринитрохлорбензол, по Франклянду и Гарнеру [106], может быть осуществлено следующим образом: 100 г динитрохлорбензола растворяют в 750 г моногидрата серной кислоты и добавляют 125 г азотной кислоты с содержанием 94% HNO_3 (323% от теоретического), затем нагревают при 100° в течение 12 час. При этом выход пикрилхлорида составляет 85% от теоретического, температура затвердевания полученного продукта 76°, в то время как чистый продукт имеет температуру затвердевания 81,6°. Полученный продукт перекристаллизовывают из спирта, что повышает температуру плавления его до 80,5—80,7°.

Превращение тринитрохлорбензола в тринитробензол, по Мейеру [107], основано на легкой восстанавливаемости продукта при обработке его порошкообразной медью в нейтральном растворителе в присутствии воды.

В литературе описан также способ получения тринитробензола восстановлением пикрилхлорида иодистым натрием в присутствии уксусной кислоты с выходом готового продукта около 60% [108]. В качестве растворителей можно применять спирты (метиловый, этиловый, аллиловый), ацетон, эфир, бензол и др. Вместо меди можно брать латунь, цинк, железо, алюминий, магний. При взаимодействии протекает следующая реакция:



По этому способу к 100 г хлористого пикрила, взмученного в 100 г 95%-ного спирта, прибавляют 32 г меди и смесь нагревают два часа на водяной бане с обратным холодильником. Продукт выпадает в виде блестящих чешуек, выход его составляет 68% от теоретического.

Однако указанный метод получения тринитробензола вряд ли может быть рекомендован для промышленности, так как тринитрохлорбензол получается слишком дорогим и в небезопасных условиях; кроме того, тринитрохлорбензол очень ядовит. Получение тринитробензола из бензола или динитробензола является более удобным.

Виланд [109], при нитровании бензола окислами азота (N_2O_4) при температуре около 60° в запаянных трубках получил как основные продукты реакции тринитробензол и пикриновую кислоту (в соотношении 55 : 45). Как побочный продукт реакции был выделен нитробензол. Часть бензола при этом окислялась до щавелевой кислоты. Метод до сих пор представляет только теоретический интерес.

Более приемлемым для практики является нитрование динитробензола до тринитробензола серно-азотными смесями.

Первой работой в этом направлении была работа проф. А. А. Солонины в 1911 г. [98], получившего тринитробензол следующим способом.

В колбу с обратным холодильником наливают 30 *г* азотной кислоты (94—95% HNO_3) и 7,6 *г* олеума содержащего 45—50% SO_3), затем засыпают 10 *г* мета-динитробензола. Смесь сильно взбалтывают и нагревают 8 час. при 85° и затем 16 час. при 20°. После этого берут пробу и в случае незавершенности реакции продолжают нагревание при 140—150°. По окончании процесса содержимое колбы разбавляют льдом. Тринитробензол отделяют, промывают и высушивают.

Способ этот опасен вследствие необходимости нагрева смеси до высокой температуры и неэкономичен из-за большого расхода высококонцентрированных кислот и малого выхода тринитробензола (4[illegible] динитробензола окисляется в тетранитрометан).

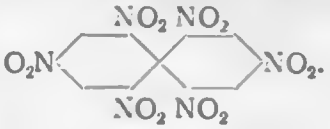
Друмонд [110] нитровал динитробензол в течение трех часов при 130° кислотными смесями, составленными из концентрированной азотной кислоты и 20%-ного олеума. При этом получался сплав динитробензола с тринитробензолом состава 70 и 30% соответственно. Азотной кислоты расходовалось 7 молей, а серную кислоту брали в количестве, обеспечивающем остаточную кредость отработанной кислоты 95% H_2SO_4. Разрушение динитробензола достигало 43%. Большее количество азотной кислоты приводило к большим потерям на окисление, но давало больший выход тринитробензола. Так, например, применяя 11 молей HNO_3, за 6 час. получали 3[illegible]% тринитробензола, содержащего всего лишь 1,[illegible]% динитробензола, зато потери последнего на окисление составляли 64,5%.

Максимальный выход тринитробензола, равный 70%, получен при нитровании динитробензола, растворенного в 3, 5-кратном количестве олеума содержавшего 60% свободного SO_3, 5, 6-кратным (против теоретически необходимого) количеством азотной кислоты в течение 6, 5 час. при 110—120°.

Проведенные работы показали, что получение тринитробензола нитрованием мета-динитробензола связано с большим расходом азотной кислоты и олеума, а выход продукта при этом низкий. Условия нитрования подбирались эмпирически, и они очевидно, были далеко не оптимальными.

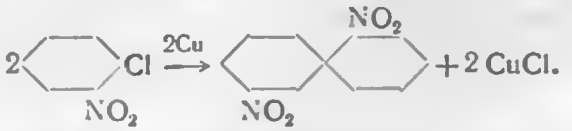
В. НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ДВА БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЬЦА

Гексанитродифенил [111] впервые получен в 1901 г. Ульманом. Структурная формула гексанитродифенила



Ульман и Белецкий нашли, что при действии меди на галогенпроизводные ароматических соединений легко получаются соединения ряда дифенила. Реакция конденсации протекает настолько энергично, что для спокойного ее течения приходится применять разбавитель, например, нитробензол или песок.

Для получения 2,2'-динитродифенила конденсируют орто-нитрохлорбензол при 200—210°, применяя в качестве среды песок и как катализатор медь:



Выход продукта 60% от теоретического. Из орто-нитроиодбензола выход достигает 95% от теоретического [111].

Значительно большей подвижностью обладает галоидный атом в динитросоединениях, и реакция соответственно идет энергичней.

Реакция тринитрохлорбензола с медью идет еще более бурно, ее проводят в растворе нитробензола при 127°. Выход гексанитродифенила составляет 55%.

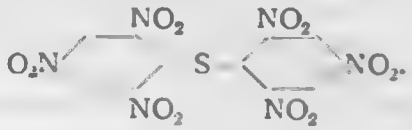
Для получения гексанитродифенила одну весовую часть пикрилхлорида растворяют в 20 частях кипящего спирта и вводят 0,7 части меди. Через 10—15 мин. раствор фильтруют и осторожным добавлением эфира вызывают выделение кристаллов гексанитродифенила.

Моно-, ди-, и даже тетранитродифенил могут быть получены нитрованием дифенила концентрированной азотной кислотой или концентрированной серно-азотной смесью. Так, при нитровании дифенила концентрированной азотной кислотой [112, 113, 114] получены 4, 4'-динитродифенил, 2, 4'-динитродифенил, 2, 2'-динитродифенил.

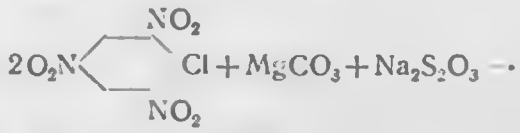
Гексанитродифенил представляет собой нейтральное стабильное вещество с температурой плавления 238—240° и температурой вспышки 320°. Он почти не растворим в спирте, эфире, плохо растворим в кипящем бензоле, несколько легче в кипящей уксусной кислоте и кипящем толуоле. Гексанитродифенил несколько более чувствителен к удару, чем тринитробензол, но меньше, чем тетрил.

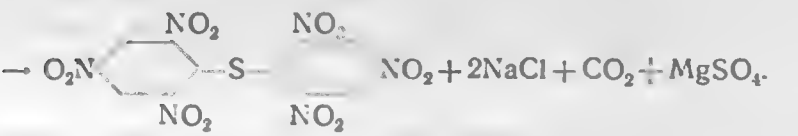
Гексанитродифенилсульфид (гексид) представляет собой кристаллический продукт (в виде золотисто-желтых пластинок) с температурой плавления 230—231°. При давлении 2000 *кг/см*² гексид приобретает плотность 1,7, растворимость его (в %) при 20° в спирте — 0,3; эфире — 5,0; в ацетоне — 17,9; толуоле — 0,8, в воде, четыреххлористом углероде и сероуглероде практически не растворим. К температурным воздействиям гексид очень стоек, даже при температуре в 320° он не разлагается. Бризантность гексида выше, чем тротила и пикриновой кислоты. Он производит обжатие свинцового цилиндрика на 16,3 *мм*.

Структурная формула гексида:



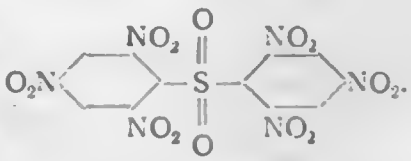
Во время первой мировой войны в Германии гексид применялся в смеси с тротилом (50 : 50) для снаряжения авиабомб. Приготовляли его в заводском масштабе по следующему способу: 100 *кг* 1-хлор-2, 4, 6 тринитробензола растворяли в четырехкратном количестве спирта, добавляли 19 *кг* углекислого магния, 50 *кг* гипосульфита и кипятили в котле с обратным холодильником. Реакция идет с обильным выделением CO_2:





Выделившийся сульфид отжимали на центрифуге, промывали спиртом, слабой соляной кислотой и водой, затем подвергали сушке. Выход составлял 90% от теоретического.

Гексанитродифенилсульфон получается из гексанитродифенилсульфида окислением азотной кислотой. Его формула



Он представляет собой желтоватые кристаллы с температурой плавления 307°. Гексанитродифенилсульфон является еще более стойким и менее чувствительным соединением, чем гексид. Его применяли в Германии во время первой мировой войны для снаряжения авиабомб в смеси с тротилом (50 : 50).

Появившиеся в последние годы работы [115] с описанием способа получения тетранитродифенилсульфоксида путем окисления соответствующего сульфида свидетельствуют об интересе к этому продукту

Г. ТРИНИТРОКСИЛОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ КСИЛОЛА

Тринитроксилол $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$ (или ксилил) является продуктом нитрования ароматического углеводорода ксилола. Тринитроксилол впервые получил в 1869 г. Фиттиг.

Вследствие более слабых взрывчатых свойств, а также сравнительно небольшой сырьевой базы (ксилола содержится в продуктах перегонки каменного угля и нефти значительно меньше, чем толуола) ксилил как бризантное взрывчатое вещество имеет гораздо меньшее значение, чем тротил. Широко применялся ксилил лишь во время первой и незначительно во время второй мировой войны. Во время первой мировой войны его производили во Франции, США и России.

В мирное время ксилил употребляют как компонент аммонийно-селитренных взрывчатых веществ, содержащих 88% аммонийной селитры и 12% ксилила.

В России ксилил начали впервые изготовлять по инициативе проф. А. А. Соловцы, который разработал способ получения его путем нитрования получаемых из легкой фракции каменноугольной смолы ксилолов серно-азотной смесью. Производство ксилила было организовано сразу на трех заводах: Охтенском, Кротте и Штеровском. Ксилил применяли в смеси с аммонийной селитрой для снаряжения ручных гранат и мин. Позднее смесь ксилила с тротилом и аммиачной селитрой использовалась для снаряжения снарядов.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитропроизводных ксилола

Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ (или диметилбензол) существует в трех изомерных формах: орто-, мета- и пара-, кроме того, ему изомерен этилбензол ($C_6H_5C_2H_5$). Основные физические свойства этих ароматических углеводородов приведены в табл. 43 и 44.

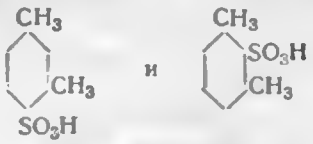
Таблица 43

Название соединения	Температура кипения °С	Температура плавления °С	Удельный вес $d_4^{20°}$
Орто-ксилол	144,0	—25,0	0,881
Мета-ксилол	139,3	—47,4	0,867
Пара-ксилол	138,5	—13,2	0,861
Этилбензол	136,2	—94,4	0,864

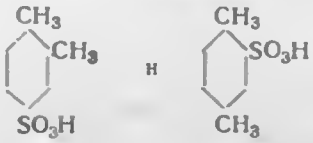
Таблица 44

Название соединения	Растворимость в 100 г при 15°		
	Вода	Спирт абсолютный	Эфир
Орто-ксилол	Не растворим	Растворим в любом количестве	Растворим в любом количестве
Мета-ксилол	Не растворим		
Пара-ксилол	Не растворим		
Этилбензол	0,01		

При действии концентрированной серной кислоты на ксилолы легче всего идет взаимодействие с мета-изомером, приводящее к образованию мета-ксилол-4-сульфокислоты и мета-ксилол-2-сульфокислоты:



Орто- и пара-ксилолы значительно труднее реагируют с серной кислотой вследствие различного влияния метильных групп на ориентацию сульфогруппы. Продуктами реакции являются орто-ксилол-4-сульфокислота и пара-ксилол-2-сульфокислота (116):



Слабая азотная кислота (30% HNO_3) при 100° окисляет орто- и пара-ксилол в соответствующие толуиловые кислоты, мета-ксилол в этих условиях не реагирует. Смесь хромовой и серной кислоты окисляет орто-ксилол до CO_2 и H_2O, а мета- и пара-ксилолы до фталевых кислот [117].

Ксилол получается при коксовании каменного угля и при пиролизе нефтяных продуктов. Технический ксилол состоит из всех трех изомеров и этилбензола, а также содержит небольшое количество триметилбензола и бензинов. Состав каменноугольного ксилола резко отличается от нефтяного (табл. 45) [117, 118] бо́льшим содержанием мета-изомера и меньшим содержанием этилбензола и парафинов.

Таблица 45

Название соединения	Состав ксилола в %	
	каменноугольного	нефтяного
Мета-ксилол	65—70	29—31
Пара-ксилол	12—15	8—11
Орто-ксилол	5—8	23—27
Этилбензол	8—10	21—23
Бензины	1—2	13—15

Вследствие малой разницы температур кипения этих углеводородов разделить их перегонкой не удается.

Разделение путем вымораживания [119] или на основании различной растворимости кальциевых солей их сульфокислот [120] также не дает удовлетворительных результатов. Выделить наиболее ценный для целей нитрования мета-ксилол можно подвергнув технический ксилол сульфированию серной кислотой (98% H_2SO_4) при 50—55°. При этом сульфируются и переходят в раствор только орто- и мета-изомеры, а пара-ксилол, этилбензол и бензины отделяются.

Полученные орто- и мета-ксилолсульфокислоты разлагают водяным паром, причем при 130—140° разлагается мета-ксилол-сульфокислота, а при 160° разлагается орто-ксилолсульфокислота. Освободившиеся углеводороды отгоняются с водяным паром и, пройдя холодильник, отделяются от воды [121].

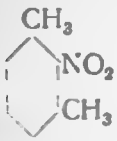
Очищать технический ксилол, предназначенный для нитрования описанным способом нерентабельно.

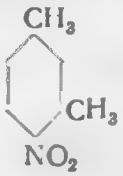
Поэтому для нитрования применяют преимущественно каменноугольный ксилол, содержащий наибольшее количество мета- и пара-изомеров. Содержание других примесей ограничивается техническими требованиями, согласно которым ксилол должен иметь удельный вес 0,863—0,003, перегоняться в интервале температур 136,5—141,5°, причем не менее 95% ксилола должно перегоняться при изменении температуры не более чем на 4,5°.

Мононитроксилол. При нитровании технического ксилола серно-азотной кислотной смесью образуется технический мононитроксилол

$$C_6H_4(CH_3)_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_3(CH_3)_2(NO_2) + H_2O.$$

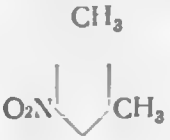
Продукт нитрования представляет собой смесь изомеров. Так, мета-ксилол при нитровании образует три изомера [122, 123] главным образом



2-нитро-мета-ксилол и


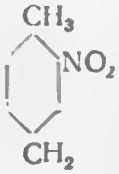
4-нитро-мета-ксилол,

а также небольшое количество



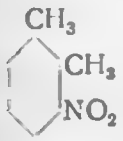
5-нитро-мета-ксилола.

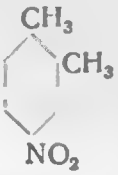
Пара-ксилол при нитровании образует только



2-нитро-пара-ксилол.

Орто-ксилол нитруется труднее, чем мета- и пара-изомеры [127] и при этом образуются два изомера [128]:



3-нитро-орто-ксилол и


4-нитро-орто-ксилол.

Кобе и Притчетт [129] исследовали влияние различных факторов на нитрование орто-ксилола до мононитропроизводного. Ими установлено, что при соблюдении оптимальных условий можно достичь выхода 90% мононитроортоксилола. Продукт нитрования состоит из 58% 3-нитро- и 42% 4-нитро-орто-ксилола.

Из трех изомеров ксилола наиболее легко нитруется мета-ксилол [123, 130]. Для нитрования мета-ксилола требуется вдвое меньшее количество серной кислоты, чем при нитровании орто- и пара-изомеров.

Сравнение условий нитрования изомеров ксилола показано в табл. 46.

Таблица 46

Молярное отношение ксилол / H_2SO_4	Температура °С		Избыток HNO_3 %	Концентрация H_2SO_4 %		Время реакции мин.	Максимальный выход %
	допустимая	оптимальная		оптимальная	допустимая		
Орто-(2,2)-	6—35	25	15,8	80	78—82	60	90
Пара-(2,2)-	20—40	30	5,0	85	77—85	30	92
Мета-(1,08)-	5—55	30	10,0	81	77—85	60	98

Этилбензол при нитровании образует смесь трех изомеров: орто-, пара- и мета-. Технический продукт, полученный при 35—40°, состоит из 48,5% пара-, 45% орто- и 6,5% мета-нитро-этилбензолов [131, 132].

Пара-нитроэтилбензол недавно предложен как исходный продукт для производства важного лекарственного препарата—синтомицина, и для этой цели разработан непрерывный способ получения моно-нитроэтилбензола с последующим выделением пара-нитропроизводного.

Физические свойства отдельных изомеров нитроксилолов и нитроэтилбензолов показаны в табл. 47.

Таблица 47

Наименование	Удельный вес при 15°	Температура кипения °С	Температура плавления °С	Внешний вид при нормальных условиях
2-Нитро-мета-ксилол	1,112	225	13	Жидкость светло-желтого цвета
4-Нитро-мета-ксилол	1,135	237	2	То же
5-Нитро-мета-ксилол	—	273	74	Длинные иглы
2-Нитро-пара-ксилол	1,132	239	—	Светло-желтая жидкость
3-Нитро-орто-ксилол	—	240	15	То же
4-Нитро-орто-ксилол	—	259	30	Желтые призмы
Орто-нитроэтилбензол	—	228	—11	Желтая жидкость
Пара-нитроэтилбензол	—	243	—11,5	То же
Мета-нитроэтилбензол	—	246	—37	»

Динитроксилол. При нитровании технического мононитроксилола серно азотной смесью образуется технический динитроксилол:

$$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2) + HNO_3 \rightarrow C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2 + H_2O.$$

Продукт нитрования представляет собой смесь изомеров. Так, 2-нитро-мета-ксилол дает два изомера: главным образом 2,4-динитро-мета-ксилол и небольшое количество 2,5-динитро-мета-ксилола. Изомер 4-нитро-мета-ксилол дает главным образом 2,4-динитро-мета-ксилол; 4,6-динитро мета ксилол и в небольшом количестве 4,5-динитро-мета-ксилол. Из мер 5-нитро-мета-ксилол дает 4,5-динитро-мета-ксилол.

Изомер 2-нитро-пара-ксилол дает главным образом 2,6 динитро пара ксилол, 2,3 динитро-пара-ксилол, а также небольшое количество 2,5 динитро-пара ксилола. Изомер 3-нитро-орто ксилол дает [128] 3,4-динитро орто ксилол 3,6-динитро-орто-ксилол и 3,5- или 4,6-динитро орто-ксилол. Из мер 4-нитро-орто ксилол дает 4,6-динитро-орто-ксилол 3,4-динитро-орто-ксилол и 4,5-динитро-орто-ксилол [132].

Орто- и пара нитроэтилбензолы дают практически только 2,4-динитроэтилбензол. Мета-нитроэтилбензол обычно уже в условиях второй фазы окисляется [133].

Физические свойства отдельных изомеров динитроксилолов и динитроэтилбензола показаны в табл. 48.

Тринитроксилол. При нитровании технического динитроксилола серно-азотной кислотной смесью образуется технический тринитроксилол:

$$C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3 + H_2O.$$

Как показал П. И. Сиднев, скорость этой реакции в гомогенных условиях достаточно велика и не уменьшается в гетерогенных условиях. Последнее объясняется тем, что в условиях нитрования полу-

Таблица 48

Наименование соединения	Температура плавления °С	Внешний вид	Растворимость в 100 *мл* 95%-ного спирта *г*	
			при 15°	при 20°
2,4-Динитро-мета-ксилол	83	Белые пластинки	—	—
2,5-Динитро-мета-ксилол	101	Бесцветные иглы	—	—
4,6-Динитро-мета-ксилол	93	—	—	—
4,5-Динитро-мета-ксилол	132	—	—	—
2,6-Динитро-пара-ксилол	124	Тонкие иглы	—	—
2,3-Динитро-пара-ксилол	93	Моноклинические призмы	—	—
2,5-Динитро-пара-ксилол	148	Желтые иглы	—	—
3,4-Динитро-орто-ксилол	82	Шелковистые иглы	—	—
3,6-Динитро-орто-ксилол	90	—	—	—
4,6-Динитро-орто-ксилол или 3,5-динитро-орто-ксилол	75—76	Прозрачные иглы	—	
4,5-Динитро-орто-ксилол	115	Белые иглы	—	—
2,4-Динитроэтилбензол	4	Маслообразная жидкость	—	—
2,4,5-Тринитро-мета-ксилол	182	Белые кристаллы ромбической формы уд. вес 1,65	0,04	0,039
2,4,5-Тринитро-мета-ксилол	90	Кристаллы триклинические	—	1,88
4,5,6-Тринитро-мета-ксилол	125	Кристаллы моноклинические	—	1,205
2,3,6-Тринитро-пара-ксилол	137	Иглы желтые	0,325	—
3,4,6-Тринитро-орто-ксилол	115	Иглы бесцветные	1,159	—
3,4,5-Тринитро-орто-ксилол	72	Иглы желтые	0,874	—
2,4,6-Тринитро-этил-бензол	37	Иглы бесцветные	—	—

ающийся тринитроксилол выделяется в виде твердого продукта и поэтому не растворяет в себе динитроксилол (в противоположность тротилу, который в подобных условиях находится в жидком состоянии), а следовательно, и не снижает его концентрацию.

Продукт нитрования технического динитроксилола представляет собой смесь изомеров Так, 2,4-динитро-мета-ксилол дает два изомера: в основном 2, 4, 6-тринитро-мета-ксилол и очень небольшое количество 2, 4, 5-тринитро-мета-ксилола. Изомер 2, 5-динитро-мета-ксилол дает 2, 4, 5-тринитро-мета ксилол Изомер 4, 6-динитро мета-ксилол дает в основном 2, 4, 6-тринитро-мета-ксилол и очень небольшое количество 4, 5, 6-тринитро-мета-ксилола. Изомер 4, 5-динитро-мета-ксилол дает 4, 5, 6-тринитро-мета-ксилол.

При нитровании чистого мета-ксилола до тринитросоединения получается в основном изомер 2, 4, 6-тринитро-мета-ксилол, содержащий лишь следы остальных изомеров [134].

Общий выход продукта составляет 88% от теоретического Нитрование проходит легко и требует избытка азотной кислоты в 60%.

Все три изомера динитро-пара-ксилола 2, 6, 2, 3- и 2, 5- дают один 2, 3, 6- или 2, 3, 5-тринитро-пара-ксилол с выходом 62—63% от теоретического [123, 135].

Нитрование пара-ксилола проходит труднее, чем мета-ксилола. При нитровании 3, 4- и 3, 6-динитро-орто-ксилолов образуется 3, 4, 6-тринитро-орто-ксилол, при нитровании 4, 5-динитро-орто-ксилола образуется 3, 4, 5-тринитро-орто-ксилол. При нитровании 3, 5- или 4, 6-динитро-орто ксилола образуется 3, 4, 5- и 3, 4, 6-тринитро орто-ксилол [128, 135]

Орто-ксилол нитруется значительно труднее, чем мета- и пара ксилол. При его нитровании до тринитросоединения получается масло, которое с трудом затвердевает при 15—18°. Выход тринитро-продукта составляет около 54—55% от теоретического [135].

При нитровании этилбензола до тринитропроизводного образуется обычно один изомер 2, 4, 6-тринитроэтилбензол. Нитрование этилбензола в тех же условиях, что и ксилола, приводит к неполному превращению его в тринитросоединение. Продукт содержит значительное количество динитропроизводного и представляет собой маслянистое вещество, не затвердевающее даже при —20° [136]. Выход этого продукта в пересчете на тринитросоединение составляет 66%. Следует отметить, что вследствие длинной боковой цепи значительная часть этилбензола и его нитропроизводных в условиях нитрования окисляется до нитробензойных кислот [137].

Таблица 49

Растворитель	Растворимость 2,4,6-тринитро-мета-ксилола (в 100 г растворителя) в г	
	При 20°	При температуре кипения
Бензол	0,5	7,5
Толуол	0,5	20,5
Этиловый спирт	0,05	0,55

Физические свойства отдельных изомеров тринитроксилолов [138, 139] показаны в табл. 48 и 49.

Качество технического ксилола в первую очередь зависит от состава нитруемого ксилола. Только мета- и пара-ксилолы дают высококачественный немаслянистый продукт [140]. Тринитропроизводные мета- и пара-ксилолов образуют эвтектическую смесь состава: 76% тринитропроизводных пара- и 24% тринитропроизводных мета-, плавящуюся при 126,5—127°.

Так как в техническом продукте всегда имеется больше мета-, чем пара-изомера, то обычно за счет этих двух изомеров получается тринитроксилол с температурой плавления 170—176°, что соответствует содержанию от 80 до 90% тринитро-мета-ксилола и от 20 до 10% тринитро-пара-ксилола.

Смеси нитропроизводных ортоксилола и этилбензола дают жидкий маслянистый продукт, от которого необходимо очищать твердый тринитроксилол.

Так как мета-ксилол нитруется легче, чем другие изомеры, то была предпринята попытка создать такие условия нитрования, чтобы пронитровать мета-ксилол до мононитроксилола, не нитруя другие изомеры, и затем уже произвести отгонку непронитрованных составных частей от мононитроксилола. Однако работа показала что пронитровать мета-ксилол до мононитроксилола, не нитруя другие изомеры, невозможно.

В промышленности нитруют технический ксилол до тринитроксилола и уже затем отделяют жидкие маслянистые продукты от основного продукта. Выделенные жидкие маслянистые продукты называют ксилиловым маслом. Отделение основной части масла от продукта производится при обработке его горячей водой на центрифуге, а оставшееся масло удаляется при обработке продукта растворителем (экстракция).

Очищенный от масла технический ксилил представляет собой мелкокристаллическое вещество белого или слегка желтоватого цвета. Температура затвердевания очищенного продукта 170—176°, удельный вес 1,65, гравиметрическая плотность 0,6. Ксилил практически не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте и спирто-бензольной смеси (табл. 50). Сравнительно хорошо ксилил растворяется в бензоле и ацетоне.

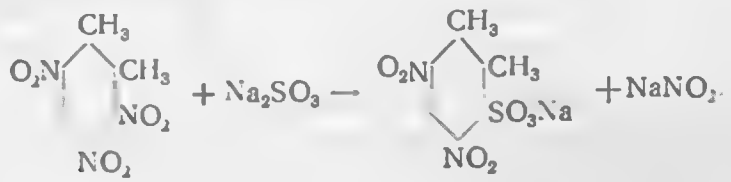
Ксилил вещество нейтральное и с металлами не взаимодействует. Подобно тротилу, ксилил со спиртовыми щелочами дает металлические производные, имеющие температуру вспышки в пределах 142—165° и чувствительность к удару, меньшую, чем у гремучей ртути, но большую, чем у азида свинца. По этой причине в процессе производства ксилила щелочные промывки его не допускаются.

Таблица 50

Объемное соотношение растворителей в смеси		Растворимость ксилила в % при температуре в °С	
спирт	бензол	20	80
0,5	1	0,71	—
1,0	1	0,45	0,32
1,5	1	0,29	0,24
2,0	1	0,2	—

Ксилил не образует солей в аммиачно спиртовом растворе и не взаимодействует с газообразным аммиаком [14, 141], тогда как тротил в этих условиях образует опасные при обращении соединения. Это свойство позволяет особенно рекомендовать ксилил для производства аммонитов. Однако необходимо иметь в виду, что наличие влаги, а также низкая температура способствуют на а у реакции между ксилилом и аммиаком. Едкие и углекислые щелочи действуют на ксилил, образуя металлические производные ксилила, обладающие большей чувствительностью, чем чистый ксилил.

Водный раствор сульфита натрия не действует на тринитро-мета к ил, но реагирует с другими тринитропроизводными ксилола образуя растворимые сульфосоли. Реакция при этом протекает по уравнению



Однако очистка ксилила водным раствором сульфита натрия, несмотря на значительные потери ксилила, не дает возможности получить совершенно немаслянистый продукт, так как сульфит натрия не действует на нитропроизводные этилбензола.

Обработка технического ксилила 5%-ным раствором сульфита натрия при 60° в течение трех часов приводит к повышению температуры затвердевания с 162—163° до 168°. Обработка 7—9%-ным раствором сульфита при 70° в течение четырех часов дает продукт с температурой затвердевания 174,6°, но потери при этом достигают 24%.

По отношению к нагреванию ксилил обладает очень высокой стойкостью и, несмотря на высокую температуру плавления (170—180°), он плавится без разложения. Температура вспышки его около 330°.

Ксилил по сравнению с тротилом обладает несколько большей чувствительностью к удару и меньшей восприимчивостью к детонации (предельный инициирующий заряд гремучей ртути для прессованного ксилила около 0,62 *г*, а для тротила 0,38 *г*). Очищенный от маслянистых примесей ксилил дает расширение в бомбе Трауцля 270 *мл*, бризантность

по Гессу 10 *мм*, скорость детонации 6620 *м/сек*. Таким образом, по взрывчатым свойствам ксилил уступает тротилу.

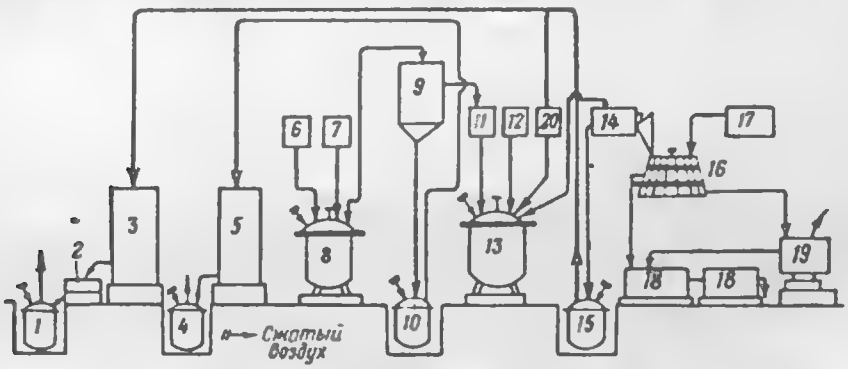
Ксилил применяется для снаряжения боеприпасов в сплавах с тротилом, в смесях с аммонийной селитрой, а также может применяться и в чистом виде. Состав из 50% NH_4NO_3, 37,5% тротила и 12,5% ксилила идет для снаряжения снарядов, а состав из 82% NH_4NO_3 и 18% ксилила — для снаряжения мин и ручных гранат. Состав 88% NH_4NO_3 и 12% ксилила используется для подземных работ.

Ксилиловое масло, являющееся отходом производства ксилила, применяют в качестве пластификатора при изготовлении пороха и как составную часть динамитов.

§ 2. Технология производства тринитроксилола

Ксилол нитруется легче, чем толуол, благодаря наличию в нем двух метильных групп, но одновременно также легче окисляется и осмоляется. Интенсивность окислительных процессов увеличивается и за счет присутствия в техническом ксилоле этилбензола (последний окисляется легче, чем ксилол). Ксилол нитруют до тринитроксилола в одну, две и три стадии.

Способ нитрования ксилола в одну стадию, разработанный А. А. Солониной был принят в России во время первой мировой войны на трех заводах. По этому методу ксилол нитровали путем постепенного слива его в кислотную смесь (ее состав 79% H_2SO_4, 18% HNO_3 и 3% H_2O) при 35°. Избыток азотной кислоты составлял 45% от



Фиг. 56. Схема получения ксилила.

1, 4, 10 и 15—подставники, *2, 14*—вакуум воронки, *3 и 5*—отстойные колонны, *6, 7, 11, 12, 17 и 20*—мерники, *8 и 13*—нитраторы, *9*—сепаратор, *16*—промывной чан, *18*—ловушки, *19*—центрифуга.

теории. По окончании слива давали выдержку при 105° в течение часа. Затем ксилил отжимали от отработанной кислоты на вакуум-воронке и передавали в промывной чан, где производили промывку от кислоты. Промытый ксилил отжимали на центрифуге и отправляли на сушку. Полученный продукт имел температуру затвердевания 163—165° [138].

Недостатком одностадийного способа является большой расход кислот и низкое качество ксилола. Некоторое преимущество его — минимальная потребность в аппаратуре и простота технологического процесса.

Более экономичным является двухстадийный способ, согласно которому ксилол вначале нитруют до мононитроксилола и затем мононитроксилол нитруют до тринитроксилола. Двухстадийный способ был внедрен в заводскую практику в несколько другом варианте.

Именно в первой стадии ксилол нитруют до динитроксилола, а во второй получают тринитроксилол. При таком порядке нитрования вся отработанная кислота используется для первой стадии, кислотооборот замкнут, что сокращает расход кислот на нитрование.

Трехстадийный способ дает еще большую экономию кислот, чем двухстадийный, но при этом способе усложняется технологический процесс [140].

Получение ксилила двухстадийным методом показано на схеме фиг. 56.

В нитратор *8* из мерника *6* заливают кислотную смесь и затем постепенно из мерника *7* приливают ксилол. По окончании нитрования нитромассу с помощью сжатого воздуха передавливают в сепаратор *9*, где происходит отделение расплавленного динитроксилола от отработанной кислоты. После сепарации расплавленный динитроксилол спускают в мерник *11*, а отработанную кислоту — в подъемник *10*, откуда сжатым воздухом передают в отстойную колонну *5*. После отстоя отработанную кислоту подъемником *4* передают на деннтрацию.

Вторую стадию нитрования ведут следующим образом. В нитратор *13* загружают из мерника *20* отработанную кислоту, а из мерника *12* — кислотную смесь и затем ведут нитрование путем медленного слива в аппарат расплавленного динитроксилола. По окончании процесса нитромассу при работающей мешалке сжатым воздухом передают на вакуум-воронку *14*. Отработанную кислоту собирают в подъемник *15*, который по мере надобности работает то как вакуум-сборник, то как подъемник.

Из подъемника *15* отработанную кислоту передавливают частично в мерник *20* и остальное количество в отстойную колонну *3*. После отстоя кислоту фильтруют через воронку *2*, передают в подъемник *1*, который, так же как и приемник *15*, работает в зависимости от надобности то как вакуум-сборник, то как подъемник. Вторую отработанную кислоту из подъемника *1* сжатым воздухом передают в мастерскую смешивания кислот для составления первой кислотной смеси.

Отжатый от кислот ксилил переносят в промывной чан *16*. Промывку производят вначале холодной, а затем горячей водой, подаваемой из мерника *17*. Промывная вода после каждой промывки отстаивается, сливается в систему ловушек *18* и оттуда идет в канализацию. По окончании промывки ксилил вместе с последней промывной водой, при работающей мешалке, спускают на центрифугу *19*, где производят отжим воды и продукт некоторое время еще обрабатывают горячей водой и паром для удаления основной части ксилилового масла. Ксилиловое масло уходит вместе с промывной водой в ловушки и скапливается на дне последних. Промытый от кислот и отжатый от воды ксилил разгружают из центрифуги в деревянные ящики и на вагонетке отвозят на окончательную очистку от масла.

Аппаратура применяется обычная. Нитраторы чугунные снабжены рубашкой, змеевиком и пропеллерной мешалкой, делающей 160 об/мин. На ось мешалки, над уровнем зеркала жидкости, насажен разбиватель. Делительная воронка вертикальная с коническим дном и с боковым штуцером для спуска нитропродукта. Материал — железо или чугун. Мерник для динитроксилола железный, снабженный змеевиком.

Корпус вакуум-воронки железный, а фильтрующая поверхность представляет собой пористую керамиковую плиту. Для выгрузки продукта вакуум-воронки имеют боковые люки. Декантеры для водной промывки продукта — деревянные конические чаны, снабженные деревянной рамочной мешалкой, имеют два спускных отверстия: для воды (на боковой стенке) и для продукта (в дне). Емкость чана 5 $м^3$.

В первой стадии нитрования применяется кислотная смесь, приготовленная из азотной кислоты и второй отработанной кислоты, имеющая состав: 61—62% H_2SO_4; 18% HNO_3; 3% N_2O_3; 4% нитропродукта и 12—13% H_2O. Количество смеси на нитрование берут с расчетом 10%-ного избытка азотной кислоты.

Ксилол к кислотной смеси приливают при постепенном подъеме температуры до 50° в течение двух часов и затем нитромассу выдерживают полчаса при 80°. По окончании процесса нитропродукт должен иметь удельный вес 1,3 и температуру затвердевания в пределах 18—33°. Выход составляет 96—98% от теоретического.

Кислотная смесь для второй стадии имеет состав: 86% H_2SO_4 и 14% HNO_3. Количество смеси берут из расчета 50% избытка HNO_3. Для увеличения модуля добавляют отработанную кислоту в количестве 1 вес. ч. на 1 вес. ч. динитроксилола. Слив динитроксилола в кислотную

смесь производят при постепенном подъеме температуры от 70 до 80° в течение двух часов. Затем нитромассу выдерживают при 120° в течение часа и по окончании процесса охлаждают до 25—30°. Если подавать массу на вакуум-фильтр не охлажденной, то из отработанной кислоты при охлаждении в порах керамиковых плит выделится растворенное масло, которое быстро забьет поры фильтра.

Качество ксилила в значительной степени зависит от проведения процесса нитрования. При нарушении режима нитрования ксилил получается в виде очень мелких кристаллов, что затрудняет его дальнейшую обработку и особенно фильтрование, так как поры фильтра быстро забиваются. Нитрование крепкими кислотными смесями при 50—75° и выдержка при 120° способствуют образованию более крупных кристаллов. Следует заметить, что подъем температуры перед выдержкой должен осуществляться очень осторожно, так как с повышением температуры резко усиливается окисление нитропроизводных орто- и пара-ксилолов, а также этилбензола, что сопровождается обильным выделением окислов азота. Выделение газа вызывает пенообразование содержимого нитратора, что может привести к переполнению аппарата пеной, с чем борются энергичным перемешиванием и охлаждением. Вследствие окисления примесей качество ксилила несколько улучшается.

В результате нитрования получается ксилил с температурой затвердевания около 155—162°, непригодный к использованию для военных целей и подлежащий очистке. Такой ксилил представляет собой полутвердую массу и содержит около 28—30% жидких нитропроизводных (нитропроизводные орто-ксилола, этилбензола и продукты низших степеней нитрования пара- и мета-ксилолов). Маслянистые примеси в ксилиле уменьшают восприимчивость его к детонации. Кроме того, как указывает А. Г. Горст [138], во время первой мировой войны из снарядов, снаряженных сплавом тротила с ксилилом, при хранении вытекала маслянистая жидкость, что приводило к нарушению физической структуры заряда.

Для очистки ксилила от масла во Франции применяли промывку его пятикратным количеством холодного спирта. При этом благодаря значительно меньшей растворимости в спирте тринитропроизводных мета-ксилола последний получался почти чистым, при выходе около 75%. Этот способ вследствие большого расхода спирта (значительные потери его при промывке и при регенерации) является нерентабельным.

В качестве растворителя для масла при промывке ксилила были испытаны первая отработанная кислота и смесь бензина с бензолом. Использование такой кислоты затрудняет ее деннтрацию и приводит к потере жидких нитропроизводных. Использование смеси бензина с бензолом является мало рентабельным. Стоимость очистки увеличивается вследствие потерь растворителей при промывке и регенерации. Работа с этими растворителями неудобна из-за их токсичности и огнеопасности.

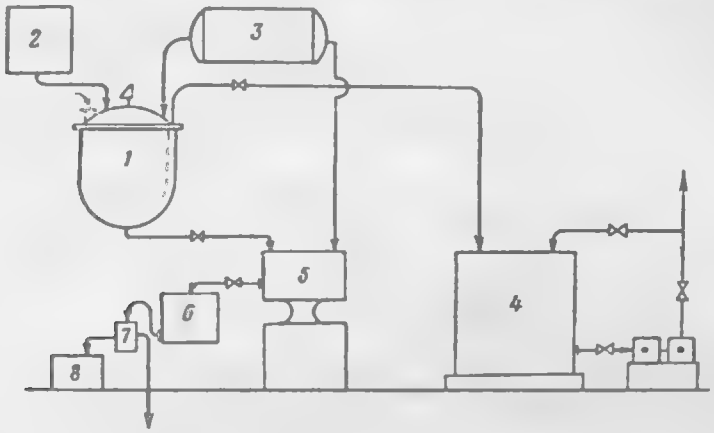
Наиболее целесообразным методом обезмасливания ксилила является промывка его горячей водой на центрифуге, где удаляется значительное количество маслянистых примесей. Поступающий на промывку ксилил содержит 28—32% масла, а после промывки 15—18% масла и имеет температуру затвердевания 165—168°. Оставшееся масло удаляют экстрагированием ксилолом. Обезмасливание промытого на центрифуге ксилила показано на схеме фиг. 57.

В экстрактор *1* из мерника *2* наливают ксилол и при работающей мешалке порциями через люк вручную загружают ксилил. По окончании экстрагирования (1—1,5 часа) дают смеси отстояться, и ксилол, насыщенный ксилиловым маслом, сжатым азотом передавливают в сборник с маслянистого ксилола. После удаления основной массы ксилола

В экстрактор из мерника *3* наливают воду и при работающей мешалке всю массу спускают на центрифугу *5*, где ксилил отжимают от воды и от остатков ксилола. На центрифуге ксилил промывают теплой водой до полного удаления маточного ксилола (промывная вода становится прозрачной).

Вода с центрифуги, содержащая ксилол, стекает в приемник *6*, откуда поступает во флорентийский сосуд *7*, в котором происходит отделение воды от ксилола. Вода поступает через головушки в канализацию, а ксилол — в приемник *8*, откуда его передают в основной сборник *4*.

Ксилол может быть полностью отделен от ксилила на центрифуге, но в этом случае имеют место большие потери его за счет испарения.



Фиг. 57. Схема очистки ксилила.

1—экстрактор, *2* и *3*—мерники, *4*—сборник, *5*—центрифуга, *6* и *8*—приемники, *7*—флорентийский сосуд.

Обезмасленный ксилил, содержащий всего лишь 2,5—3,5% масла, отвозят в деревянных ящиках на вагонетках в сушилку. Такой продукт имеет температуру затвердевания 173—175°.

При экстракции на 1 вес. ч. ксилила используется 0,6—0,75 вес. ч. ксилола. В результате полученный маточный ксилол содержит 17—25% маслянистых примесей и имеет удельный вес 0,96—0,98. Маточный ксилол направляют на нитрование. Таким образом, использование ксилола как растворителя для очистки ксилила имеет то преимущество, что маточник не требует регенерации.

В поступающем на экстракцию ксилиле не накапливается больше 16—18% масла потому, что все избыточное масло уходит вместе с водами при промывке ксилила на центрифугах.

Сушку ксилила производят в тоннельной сушилке воздухом, нагретым до 70—72° в течение 12 час. Перед сушкой ксилил протирают через сито № 10.

Выход чистого ксилила 48—49% от теоретического.

Для получения тринитроксилола может быть использован и нефтяной ксилол. Схема технологического процесса сохраняется такая же, но с той разницей, что количество азотной кислоты на нитрование, а также и количество нитросмеси рассчитывают не на весь исходный продукт, а только на ароматическую часть его. Избытки азотной кислоты по фазам сохраняются те же самые.

При нитровании нефтяного ксилола вследствие наличия бензина возникает некоторая опасность в пожарном отношении, особенно во второй стадии, где поддерживается более высокая температура. Однако благодаря тому, что основная масса бензинов удаляется с парами в первой стадии степень пожароопасности во второй стадии не так велика.

Ксилил, полученный из нефтяного ксилола, содержит значительно больше масла, чем полученный из каменноугольного ксилола. Чтобы избавиться частично от масла

ла, вторую отработанную кислоту разбавляют первой отработанной кислотой до содержания 83% серной кислоты. При этом выделяется 0,11 частей масла на 1 вес. ч исходного ксилола. Разбавленной отработанной кислоте дают отстояться от масла, затем отделяют кислоту путем сепарации и целиком передают на составление первой нитросмеси.

При нитровании нефтяного ксилола было применено отделение динитроксилола от бензинов путем растворения динитроксилола в 98%-ной серной кислоте и последующей сепарации. Далее динитроксилол, растворенный в серной кислоте, нитруют. Вторую отработанную кислоту, прежде чем подать на приготовление нитросмеси (для первой стадии), разбавляют первой отработанной кислотой для частичного выделения растворенного ксилилового масла.

Д. ДИНИТРОНАФТАЛИН И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА

Нитропроизводные нафталина в частности, динитронафталин (смесь изомеров 1,5 и 1,8), применяемые для снаряжения боеприпасов, значительно уступают по своей силе нитропроизводным толуола. Тем не менее производство динитронафталина как взрывчатого вещества имеет достаточное обоснование, так как позволяет использовать дополнительный источник сырья — нафталин.

Вследствие низких взрывчатых свойств (скорость детонации 1150 *м/сек*, расширение в бомбе Трауцля 100 *мл* обжатие свинцового цилиндрика 4 *мм*) и малой восприимчивости к детонации динитронафталин в качестве самостоятельного взрывчатого вещества не применяют. Он находит широкое применение в качестве горючего компонента во взрывчатых смесях, используемых в военной технике и при горнорудных взрывных работах.

Так, динафталит, содержащий 12% динитронафталина и 88% аммонийной селитры, применяют для снаряжения некоторых артиллерийских снарядов и мин. Смесь, состоящая из 20% динитронафталина и 80% тротила, принята на снаряжение авиабомб. Зерненый динафталит № 1 состава 12% динитронафталина и 88% аммонийной селитры широко используется как влагоустойчивое ВВ при подземных взрывных работах, не опасных по газу и пыли. Динафталит дает расширение в бомбе Трауцля 360 *мл* и бризантность 14—17 *мм*, что позволяет считать его хорошим аммонийно-селитренным взрывчатым веществом для подрыва крепких пород.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитропроизводных нафталина

Нитронафталины получаются при нитровании нафталина обычно в виде смесей различных изомеров, число которых увеличивается с увеличением степени нитрования. Практически возможная предельная степень нитрования нафталина серно-азотными смесями соответствует получению тетранитронафталина. Косвенным путем получены пента- и гекса-нитронафталины.

Исходным продуктом является нафталин, который в сравнительно большом количестве содержится в каменноугольной смоле (10—11%)[1]; особенно в среднем и тяжелом маслах, а также в некоторых сортах нефти, откуда извлекается посредством дробной перегонки. Выделенный нафталин подвергается очистке щелочью и серной кислотой с последующей отгонкой с паром или возгонкой.

Нафталин легко возгоняется и сублимируется; он летуч с водяным паром. Кристаллизуется нафталин в виде белых блестящих пластинок, плавящихся при 80°, кипит при 218°; удельный вес его при 25°—1,1517 и при 80°—0,9790; скрытая теплота плавления 34,39 *ккал/кг*.

---

[1] Выход смолы при коксовании донецких углей составляет 2—3% от загружаемого угля. Такая смола содержит до 12,4% нафталина [142].

Нафталин слабо растворим в воде (в 100 *г* воды при 25° растворяется 0,003 *г*), хорошо растворим в горячем спирте, эфире, бензоле и ацетоне, легко перегоняется в струе водяного пара.

Растворимость нафталина при 16,5° в 100 *г* толуола — 31,94 *г*, при 15° в 100 *г* абсолютного спирта — 5,29 *г*.

При окислении нафталина слабой азотной кислотой, хромпиком или перманганатом калия образуется фталевая кислота $C_6H_4(COOH)_2$. С пикриновой кислотой он образует молекулярное соединение:

$$C_{10}H_8 + C_6H_2(NO_2)_3OH \rightarrow C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH,$$

представляющее собой золотисто-желтые кристаллы с температурой плавления 149°, растворимые в спирте эфире и бензоле. При кипячении с водой соединение разлагается. Этой реакцией пользуются для количественного определения нафталина.

Подобные соединения нафталин дает со многими другими нитропроизводными ароматических углеводородов, причем с каждым из изомеров ди- и тринитропроизводных образуется характерное, отличное от других соединение. При взаимодействии тетрацетатом свинца в уксуснокислом растворе нафталин превращается в ацетильное производное [143].

При замещении атомов водорода на одинаковые радикалы нафталин может дать два монозамещенных продукта (α или β), десять дизамещенных четырнадцать тризамещенных и далее двадцать два тетра-, четырнадцать пента-, десять гекса-, два гепта- и один окта-изомерных производных.

Благодаря специфическому строению нафталин обладает рядом особенностей, наиболее существенными из которых являются следующие [144]:

а) реакционная способность нафталина больше бензола. Он легче окисляется, восстанавливается и замещается, особенно в α-положении;

б) образование молекулярных соединений с нафталином идет легче, чем с бензолом. Это может быть связано с большей ненасыщенностью нафталина по сравнению с бензолом;

в) гидрирование нафталина идет легче, чем бензола;

г) монозамещенные нафталина по своим свойствам заметно отличаются от монозамещенных бензола: при этом наблюдается специфическое влияние заместителя на то кольцо, в котором оно находится, и на соседнее;

д) реакция замещения в нафталиновом кольце, даже с получением монозамещенных, представляет весьма сложную картину: так α положение гораздо более реакционноспособно, чем β положение. При высоких же температурах, когда быстрее достигается термодинамическое равновесие, получается, например, нафталин-сульфокислота β, а не α.

Данные теплоты горения и образования нафталина и его нитропроизводных приведены в работе Бодоше [145] и приложении 18.

К нафталину предъявляют следующие требования: температура кристаллизации 79,8°, содержание золы 0,003—0,008%. Степень очистки определяется также по окраске вызываемой серной кислотой.

Для военных целей нафталин применяется не только для получения из него нитропроизводных, но и непосредственно в качестве горючего или дымообразующего компонента в различных смесях.

Нафталин широко применяется для получения фталевого ангидрида, синтеза красителей, пластических масс и пр.

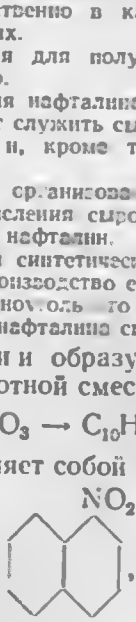
Жидкие продукты гидрирования нафталина — тетралин и декалин дают нитропроизводные и, следовательно, могут служить сырьем для их получения. Они же являются техническими растворителями и, кроме того, употребляются как топливо для двигателей.

Получение нафталина широко организовано во всех странах. В США [146] открытие метода каталитического окисления сырого нафталина воздухом во фталевый ангидрид резко повысило спрос на нафталин. Фталевый ангидрид стали применять в больших размерах для получения синтетических смол, дибутилфталата, антрахинона бензойной кислоты и т. д. Производство его в 1940 г достигало 26 000 *т*. В Англии [147] в 1943 г. выработка каменноугольного нафталина равнялась 80 000 *т*. Германия в довоенные годы производила нафталина свыше 40 000 *т* в год.

Мононитронафталин образуется при нитровании нафталина азотной кислотой или серно-азотной смесью:

$$C_{10}H_8 + HNO_3 \rightarrow C_{10}H_7NO_2 + H_2O.$$

Продукт нитрования представляет собой α-изомер



содержащий следы β-изомера

и продукты окисления: нитробензойные $C_6H_3(NO_2)COOH$ и нитрофталевые $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ кислоты, а также нитронафтолы $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$.

В определенных условиях нитрования (повышенная температура и концентрированная кислотная смесь) выход побочных продуктов увеличивается. Так, в техническом мононитронафталине найдено 4,5% β-нитронафталина и до 3,0% 2,4-динитро-1-нафтола [148].

Технический мононитронафталин имеет температуру затвердевания 51—54°. Температура затвердевания α-мононитронафталина 61° и β-мононитронафталина 79°.

α-Мононитронафталин кристаллизуется в виде желтых блестящих кристаллов, уд. в. с его 1,33. Он не растворим в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле, хлороформе и уксусной кислоте. В отличие от ди- и тринитронафталинов мононитронафталин хорошо растворяется в сероуглероде.

Растворимость мононитронафталина в серной и азотной кислотах приведена в табл. 51.

Таблица 51

Растворимость в азотной кислоте			Растворимость в серной кислоте		
концентрация азотной кислоты %	температура °С	растворимость %	концентрация серной кислоты %	температура °С	растворимость %
50	41,0	0,38	50	39	0,14
50	64,5	0,75	50	58,5	0,22
50	84,0	1,12	50	70,5	0,29
60	21,5	0,36	60	37,5	0,13
60	35,0	0,72	60	55,5	0,20
70	14,0	0,28	60	66,5	0,27
70	23,0	0,42	70	21,0	0,06
70	32,0	0,56	70	32,0	0,12
80	24,0	0,81	70	46,0	0,19
—	—	—	70	53,5	0,25
—	—	—	70	58,5	0,31

Мононитронафталин легко окисляется бихроматом в растворе уксусной кислоты в нитрофталевую кислоту. Слабо концентрированные растворы щелочи на холоду не действуют на мононитронафталин и лишь при нагревании с концентрированными растворами происходит окисление с образованием оксипроизводных нафталина.

При действии на α-мононитронафталин бисульфита натрия получается 1-нитронафталин-4-сульфоновая кислота.

Работы П. П. Шорыгина и А. В. Топчиева [149] показали, что при нитровании нафталина при низких температурах избыточным количеством N_2O_4 (двукратным от теории) образуется α-мононитронафталин с выходом 90—98% от теоретического. При значительном избытке N_2O_4 (до четырехкратного) и повышении температуры до 60° наряду с α-мононитронафталином образуется 1,5-динитронафталин. Следует отме-

тить, что при нитровании в этих случаях используется только 50% кислот, вследствие чего метод для практики мало применим. При нитровании нафталина нитрозными газами эти авторы получили высокие выходы мононитронафталина даже при низкой температуре. На основании этого они предложили применять нафталин для поглощения «хвостовых» газов из нитрационных установок с целью утилизации.

Более ранние работы по нитрованию нафталина азотистым ангидридом и нитросерной кислотой [150, 151, 152] практического значения не имели.

А. В. Степанов [153], исследуя нитрование нафталина с помощью натриевой селитры и других азотнокислых солей, указал на значительное снижение интенсивности окислительных процессов и улучшение качества продуктов. Однако трудность регенерации отработанных кислот вследствие загрязнения их сернокислотными солями лишает возможности принять этот метод для практических целей.

Проводилось нитрование нафталина слабой азотной кислотой при пропускании электрического тока [154], что способствовало повышению выхода мононитропродукта (вместо 23,5—65,4%).

Известен еще ряд работ по нитрованию нафталина [155, 156], которые в настоящее время представляют лишь научно-исторический интерес. Отметим лишь исследования Одло [157] по уточнению механизма нитрования нафталина и мононитронафталина, который вел нитрование путем первоначальной обработки нафталина азотной кислотой удельного веса 1,40 с последующим прибавлением при 40° концентрированной серной кислоты. Автор пришел к выводу, что полученные им при нитровании нерастворимые продукты являются комплексными соединениями азотной кислоты и нафталина.

Работами А. И. Титова [158] была доказана ошибочность утверждения Одло, что полученный им комплекс оказался раствором азотной кислоты и мононитронафталина. Неверным оказался и вывод о якобы преобладающем выходе 1,5-динитронафталина.

Патаром [159] исследовано влияние на степень нитрования нафталина состава кислотных смесей, способа введения реагентов и продолжительности процесса.

Т. Г. Александров и А. В. Штам [160] установили, что нафталин с серно-азотной смесью не содержащей окислов азота, реагирует не сразу, требуется некоторый индукционный период, по истечении которого наступает бурная реакция.

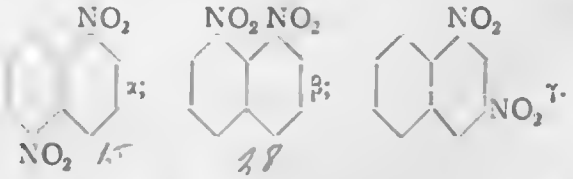
А. И. Титов, наблюдавший то же самое при нитровании нафталина слабой азотной кислотой [158], считает, что слабая азотная кислота нитрует лишь посредством окислов азота, на образование которых требуется индукционный период. В присутствии окислов азота реакция начинается сразу.

Нитрование нафталина азотной кислотой, содержащей азотнокислую ртуть, приводит к образованию нитронафтолов [161].

Мононитронафталин в качестве самостоятельного продукта имеет очень ограниченное применение.

В 1943 г. в Германии его применяли в бездымных низкокалорийных порохах (в количестве 6%, взамен дефицитных производных карбамидного и уретанового ряда).

Динитронафталин. Технический динитронафталин получается обычно нитрованием мононитронафталина серно-азотными смесями или азотной кислотой. Продукт нитрования состоит в основном из изомера 1,5- или α- и изомера 1,8- или β-, с небольшой примесью изомера 1,3- или γ-.



Изомеры α- и β- получаются в соотношении 40 и 60% соответственно.

В техническом продукте также обычно содержится тринитронафталин, мононитронафталин и нитронафтолы. Например, при нитровании мононитронафталина серно-азотной кислотой смесью получается продукт состава (в %) [162]:

1,8-динитронафталин	55,6
1,5- и 1,3-динитронафталины	32,6
α-нитронафталин	6,31
1, 4, 5- и 1, 3, 8-тринитронафталины	4,23
Нитронафтолы (главным образом 2,1-)	1,2

В табл. 52 приведены некоторые константы изомеров динитронафталина.

Таблица 52

Характеристика	1,5-Динитронафталин	1,8-Динитронафталин	1,3-Динитронафталин
Температура плавления в °С	217	173,5	144
Форма кристаллов	Желтые иглы моноклинической системы	Желтые ромбические пластинки	Светло-желтые иглы

Технический продукт представляет собой твердые гранулы, чешуйки или светло-желтые кристаллы (в зависимости от способа нитрования и сушки) и имеет температуру плавления 150—160°.

Температуры плавления сплавов изомерных полинитронафталинов, которые могут быть использованы для термического анализа, приведены в работе Пакаля [163].

В табл. 53 приведены растворимости α- и β-динитронафталина в некоторых растворителях. Как видно из таблицы, α-динитронафталин в обычных органических растворителях растворяется плохо, лучше растворяется в пиридине.

Таблица 53

Растворитель	Температура раствора °С	Растворимость в %	
		1,8-динитронафталина	1,5-динитронафталина
Дихлорэтан	19	2,08	0,45
65%-ная HNO_3	19	0,02	0,01
Хлороформ	19	1,37	2,01
Ацетон	19	6,59	0,59
»	При кипении	15,98	2,3
Бензол	19	2,01	0,5
»	При кипении	7,44	3,88
Этиловый спирт (95°)	19	0,06	0,06
Уксусная кислота	При кипении	2,01	0,43
Сероуглерод	При кипении	—	Не растворим
Этиловый спирт абсолютный	22	0,37	0,16
Бензин	50	0,06	0,02
Вода	При кипении	0,07	Не растворим
Пиридин	20	—	0,8
»	При кипении	—	9,1

В табл. 54 приведены данные по растворимости динитронафталина в азотной и серной кислотах.

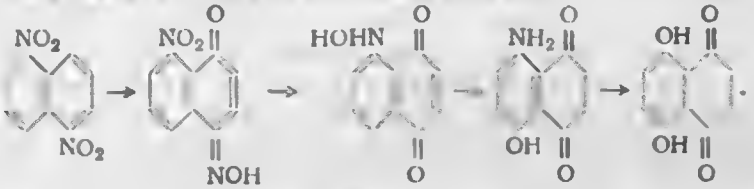
Удельный вес технического динитронафталина при 20°—1,50, гравиметрическая плотность 0,9 *г/см*^{3}.

При медленном нагревании до 318° динитронафталин разлагается с образованием пены. Воспламенение происходит от нагретой проволоки при 245°.

Таблица 54

Температура °С	Растворимость динитронафталина в % в азотной кислоте различной концентрации в %				Растворимость в 90%-ной H_2SO_4 %
	60	70	80	90	
15,5	—	0,09	0,82	—	—
25,5	0,07	0,14	1,09	13,1	0,05
31,5	—	0,21	1,87	15,05	—
42	—	0,35	—	—	—
48	0,14	0,42	—	—	0,22
55	0,23	0,49	—	—	—
61,5	0,29	0,59	—	—	—
67,5	0,44	—	—	—	—

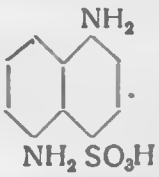
В крепкой серной кислоте динитронафталин темнеет вследствие образования при температуре выше 20° нафтазарина (5,8-диокси-α-нафтахинон). Образование этого продукта протекает, возможно, через изонитрозосоединение нитронафтохинона:



Эти реакции протекают очень медленно с серной кислотой, но значительно быстрее в присутствии азотной. Например, при действии на тринитронафталин серно-азотной смеси с высоким фактором нитрующей активности получается продукт с меньшим содержанием азота, чем в исходном тринитронафталине.

При действии на 1,5-динитронафталин азотной кислоты и цинка при 110° образуется β-диокснафтохинон.

Разбавленная азотная кислота при 150° окисляет 1,5-динитронафталин в нитропроизводные фталевой и бензойной кислот. При действии бисульфита натрия получается 1,5-диаминонафталин-сульфоновая кислота



Сульфит натрия и едкие щелочи заметного действия на 1,5-динитронафталин не оказывают.

1,8-Динитронафталин взаимодействует с сульфитом натрия; с кислотами и щелочами он ведет себя так же, как 1,5-динитронафталин. 1,3-Динитронафталин реагирует с сульфитом натрия, но слабее, чем 1,8-динитронафталин. 1,3-Динитронафталин хорошо растворим в спирте. При нагревании он возгоняется [164].

2, 4-Динитронафталин может быть приготовлен из 2, 4-динитро-пара-толуолсульфоно-1-нафталида без изоляции промежуточного амина [165].

1,6-Динитронафталин был получен из пара-сульфонотолуол-2-нафтиламина путем растворения его (50 *г*) в горячей концентрированной уксусной кислоте и последующей обработки азотной кислотой (уд. веса 1,42) при 55° [166]. Полученный продукт подвергался диазотированию в серной кислоте. Далее диазосоединение переводилось в 1,6-динитронафталин путем нагревания его в спиртовом растворе.

1,6- и 1,7-Динитронафталин получаются при нитровании β-мононитронафталина серно-азотной смесью [167].

4,5 Динитронафталин (идентичный 1,8-динитронафталину [168]) получен по следующей схеме: α-нафтальдегид с малоновой и уксусной кислотой превращен в α-нафтальакриловую кислоту, перешедшую в нафтилакриловую кислоту. Нитрованием последней и затем окислением получен 4,5- или 1,8-динитронафталин.

Проводилось нитрование α-мононитронафталина смесью нитрозилсерной и азотной кислот (раствор SO_2 в HNO_3 уд. веса 1) при 20° в среде четыреххлористого углерода (индифферентный растворитель), в результате которого получалась смесь 1,3- и 1,5-динитронафталина [169].

Нитрование нафталина дымящей азотной кислотой или серно-азотной смесью приводит к образованию динитронафталина [170], состоящего из смеси изомеров 1,5- и 1,8-.

Динитронафталин является взрывчатым веществом, по силе близким к динитротолуолу, но несколько слабее его [171]. Температура вспышки его 300—310°, скорость детонации 1150 *м/сек* (при плотности 1) [172], расширение в бомбе Трауцля 100 *мл*, бризантность (по Гессу) с капсюлем-детонатором № 8 при плотности 0,9—4 *мм*.

Вследствие слабых взрывчатых свойств и малой воспримчивости к детонации динитронафталин самостоятельно как взрывчатое вещество не применяется. Он входит в состав взрывчатых смесей, используемых в военной технике и при горнорудных взрывных работах.

Для снаряжения боеприпасов разработано и принято несколько различных составов, содержащих динитронафталин. Смесь 48,5% динитронафталина и 51,5% пикриновой кислоты, под названием «русской смеси», широко применялась в первую мировую войну для снаряжения артиллерийских снарядов малого и среднего калибра и авиабомб. Во Франции был предложен состав из 20% динитронафталина и 80% пикриновой кислоты, получившей название «французской смеси» (температура плавления 104°). Этим составом во Франции и ряде других стран снаряжали артиллерийские снаряды, авиабомбы и ручные гранаты. «Русская смесь» имела некоторые преимущества при снаряжении благодаря тому, что ее температура плавления 82—87°.

С 1909 г. динитронафталин стали использовать для военных целей в виде смесей с аммониевой селитрой. Смеси состава 88% NH_4NO_3 с 12% динитронафталина и 80% NH_4NO_3 с 20% динитронафталина, получившие название *динафталитов* (шнейдернтов), применяются и в настоящее время.

В 1884 г. Фавье предложил состав 88% NH_4NO_3 и 12% динитронафталина для взрывных подземных работ как более безопасное взрывчатое вещество, чем динамиты.

Взрывчатые смеси, содержащие в различных количествах динитронафталин, стали применяться во всех странах.

В Советском Союзе для подземных работ в шахтах, не опасных по газу и пыли, с 1935 г. начали применять динафталиты: зерненый № 1 и прессованный № 2 с содержанием 12 и 8,5% динитронафталина соответственно. Благодаря обработке на бегунах бризантность зерненого динафталита по сравнению с составом Фавье значительно выше (при обычном методе изготовления состав Фавье имеет бризантность 9 *мм* и фугасность 265 *мл*, а после обработки на бегунах — бризантность 14—17 *мм* и фугасность 320—340 *мл*).

Динафталит является одним из мощных аммонийно-селитренных взрывчатых веществ, применяющихся при подрыве крепких пород. Кроме этого, из всех применяемых суррогатных ВВ типа аммонитов только динафталит удовлетворяет требованиям по выделению ядовитых газов (50 *л* ядовитых газов на 1 *кг* ВВ). Этот важный показатель имеет большое значение при закрытых взрывных работах.

Зерненый динафталит имеет бризантность 15 *мм*, фугасность 320 *мл* и передает детонацию между двумя патронами на расстоянии 5 *мм*. На величину бризантности большое влияние оказывает размер зерна. Наибольшей бризантностью и воспримчивостью к детонации обладает состав с минимальным размером частиц.

При обработке динафталита на бегунах получают плотную смесь динитронафталина и NH_4NO_3, что также способствует и некоторой водоустойчивости. Это качество позволяет использовать динафталит в мокрых забоях.

Динитронафталин во Франции применялся в баллиститных порохах.

В анилино-красочной промышленности динитронафталин используется как полупродукт для получения сернистого коричневого красителя. При этом замечено, что с увеличением содержания изомера 1,5-динитронафталина окрашивание получается более прочным и более красивого

тона Кроме этого, при увеличении количества 1,5-изомера достигается большой выход красителя.

1,8-Динитронафталин используется для получения 1,8-нафтилендиамина, применяющегося (в виде ацетильного производного) в производстве азокрасителей.

Тринитронафталины. При нитровании 1,5-динитронафталина получается смесь состава (в %):

1, 2, 5-тринитронафталин	47,5
1, 3, 5-тринитронафталин	21,0
1, 4, 5-тринитронафталин	9,0

(остальное примеси).

При нитровании 1,8-динитронафталина получается смесь состава (в %):

1, 3, 8-тринитронафталин	85,1
1, 4, 8- (идентичные 1, 5, 8- и 1, 4, 5)- тринитронафталин	9,6

(остальное примеси).

Технический тринитронафталин имеет следующий состав (в %) [179]:

α (1, 3, 5)-тринитронафталин	13
β (1, 3, 8)-тринитронафталин	56
γ (1, 4, 5)-тринитронафталин	8
δ (1, 2, 5)-тринитронафталин	23

Изомерный состав технического тринитронафталина в некоторых пределах изменяется в зависимости от условий нитрования, соответственно температура плавления колеблется в пределах 110—160°. При определенных условиях получается смесь три- и тетра-нитронафталинов [174]

1, 3, 5-Тринитронафталин был получен Агвиаром [170] посредством нитрования 1,5-динитронафталина. 1, 3, 5-Тринитронафталин образует моноклинические кристаллы, плавящиеся при 123°, растворим в уксусной кислоте, хлороформе и спирте.

1, 3, 8-Тринитронафталин получается при нитровании 1,8-динитронафталина, кристаллизуется в моноклинической форме; температура плавления 218°, растворим в спирте и слабо растворим в эфире и хлороформе.

1, 4, 5-Тринитронафталин кристаллизуется в виде блестящих желтых пластинок, плавящихся при 147°. Он хорошо растворяется в бензоле и слабо в эфире, спирте и хлороформе.

1, 2, 5-Тринитронафталин кристаллизуется в виде игл, плавящихся при 112—113°, хорошо растворим в спирте.

При действии щелочей на технический тринитронафталин последний полностью переходит в раствор, окрашивая щелочь в темно-красный цвет. Водный раствор бисульфита натрия на холоду растворяет тринитронафталин, а при нагревании переводит его в соответствующую нитроаминонафталинсульфоновую кислоту.

Сульфит натрия реагирует со всеми изомерами тринитронафталина.

Концентрированная серная кислота при высоких температурах взаимодействует с тринитронафталином, переводя его в раствор, окрашенный в темно-бурый или черный цвет.

По взрывчатым свойствам продукт сходен с динитробензолом. В табл. 55 приведены взрывчатые свойства тринитронафталина его смесей с аммонийной селитрой и смесей с другими нитросоединениями. При взрыве тринитронафталина выделяется 614 *л/кг* газообразных продуктов, теплота взрыва равна 923 *ккал/кг*.

Медар показал, что скорость детонации тринитронафталина может при некоторых определенных условиях превышать 6400 *м/сек* и что динитронафталин не дает стойкой детонации [172]

Таблица 55

Состав	Чувствительность к удару (груз 10 *кг*, *h* –25 *см*) в % взрывов	Фугасность по Трауцлю (капсюль ТАТ № 8) *мл*	Бризантность (капсюль № 8) *мм*		Скорость детонации *м/сек*	Плотность снаряжения *г/см³*
			по Касту	по Гессу		
Тротил	8	307	3,24	—	—	1,52
Технический тринитронафталин (температура плавления 150°)	12	223	2,16	—	5640	1,43
16,3% тринитронафталина и 83,7% NH_4NO_3	48	406	3,05	7 6	—	1,6 и 0,74
33,6% тринитронафталина и 66,4% NH_4NO_3	24	374	—	7,5	—	0,74 (для пробы по Гессу)
35% тринитронафталина и 65% тротила (температура затвердевания 65°)	4	285	3,11	—	—	1,55
15% тринитронафталина и 85% тротила (температура затвердевания 74°)	12	301	3,28	—	—	1,55
40% тринитронафталина и 60% тринитрофенола (температура затвердевания 82°)	12	299	3,39	—	—	1,62
20% тринитронафталина и 80% тринитрофенола (температура затвердевания 105°)	12	312	3,72	—	—	1,63

Из табл 55 видно, что по фугасному действию тринитронафталин слабее тринитротолуола примерно на 20—25%, по бризантности — на 25—30%, а его чувствительность к удару выше, чем у тротила

Тринитронафталин в значительных количествах нигде не производился С целью частичной замены тротила его применяли в Германии для снаряжения снарядов в виде сплава, состоящего из 67% тротила и 33% тринитронафталина. В небольших количествах применяли во Франции смесь из 95% NH_4NO_3 и 5% тринитронафталина для изготовления антигризутных (предохранительных) взрывчатых веществ

Тетранитронафталины Согласно А. Г Горсту [175] при нитровании 1,8-динитронафталина получается преимущественно 1, 3, 6, 8-тетранитронафталин, или β-изомер Температура плавления его 202°. При нитровании 1,5-динитронафталина получаются преимущественно два изомера тетранитронафталина — 1, 2, 5, 8-, или δ-изомер, который при нагревании до 270° разлагается и 1, 3, 5, 8-, или γ-изомер, температура плавления которого 194—195° Кроме этого, получены также изомер 1, 4, 5, 8-, который, не плавясь, разлагается при температуре около 300° и α-изомер в котором положение нитрогрупп не установлено. При кристаллизации его из хлороформа образуются кристаллы в виде ромбов с температурой плавления 259°.

При нитровании технического тринитронафталина до тетранитронафталина серно-азотными кислотными смесями на 1 *кг* тринитронафталина выделяется 110 *ккал* тепла.

Дэвис указывает [177], что тетранитронафталины получаются при нитровании динитронафталина в присутствии H_2SO_4 при температуре 80 и достаточно большом избытке азотной кислоты. Выход продукта не превышает 50%.

Технический тетранитронафталин состоит из четырех изомеров, он хорошо растворяется в уксусной кислоте. Кислородный баланс тетранитронафталина несколько превышает баланс тротила, поэтому по взрывчатым свойствам чистый продукт не должен уступать тротилу.

Тетранитронафталин в заводском масштабе нигде не производится вследствие его высокой стоимости (большой расход кислот).

Нитрование сульфопроизводных нафталина. При нитровании сульфопроизводных нафталина не происходит вытеснения (замены) сульфогрупп нитрогруппами как это имеет место, например, при нитровании сульфофенолов. В случае сульфопроизводных нафталина нитрогруппы при нитровании вступают в ядро в мета положение по отношению к имеющимся уже сульфогруппам.

Ланц [178] изучил условия нитрования моно-, ди- и трисульфокислот нафталина в растворе серной кислоты и нашел, что наиболее благоприятные результаты получаются при применении смеси, содержащей 85—90%-ную серную кислоту. При оптимальных условиях нитрования удается ввести в ядро нафталина как минимум четыре группы (считая ранее присутствующие SO_3H и вновь вступающие NO_2 группы).

Здесь важно отметить то обстоятельство, что из находящейся в растворе и потому удобной в технологическом отношении нафталин-сульфокислоты нельзя получить соответствующее нитропроизводное нафталина. При получении же нитросульфокислот целесообразно вначале проводить сульфирование, а затем нитрование. Проведение нитрования сразу же за сульфированием позволяет использовать в сульфомассе серную кислоту. Кроме того, при обратном порядке процессов проведение сульфирования нитросоединений может привести к малому выходу нужного соединения и к загрязнению его побочными продуктами вследствие способности нитронафталинов реагировать с концентрированной серной кислотой.

В продуктах, получающихся при нитровании нафталина, Ф. Ф. Бейльштейном и А. А. Курбатовым [156] обнаружены фталевые, нитрофталевые и нитробензойные кислоты, нитронафтолы и др.

По мере увеличения крепости кислотной смеси и температуры нитрования увеличивается интенсивность окислительных процессов, особенно идущих с разрушением одного бензольного ядра нафталина.

§ 2. Технология производства нитронафталинов

Получение мононитронафталина. Мононитронафталин получают путем нитрования нафталина серно-азотными смесями различного состава, но имеющими одинаковый фактор нитрующей активности (61—62% по H_2SO_4). Перед нитрованием нафталин измельчают (или плавят) и предварительно смешивают с отработанной кислотой от предыдущей операции. Время слива регулируют скоростью отвода тепла с расчетом поддержания температуры 50—60°. В конце слива производят выдержку 1 час. Сепарируют продукт от отработанной кислоты в расплавленном состоянии.

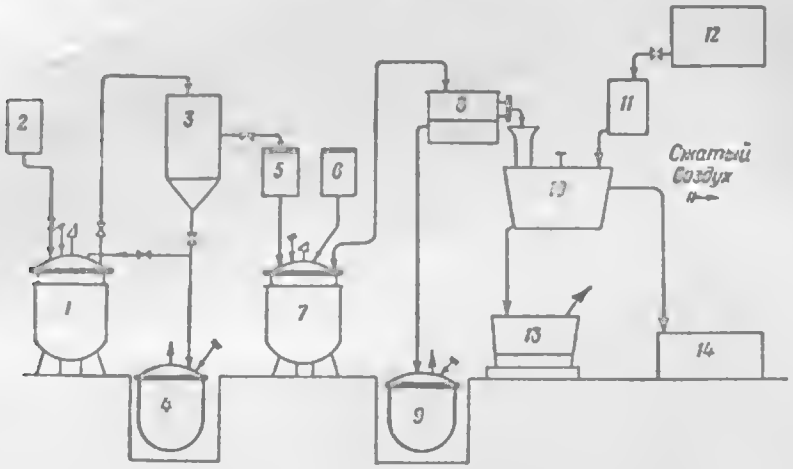
Продукт должен иметь температуру затвердевания не ниже 51°, выход его составляет 97—98% от теоретического. В некоторых случаях получения технического мононитронафталина для нужд анилино-красочной промышленности создают особые условия нитрования и проводят специальную очистку продукта.

Получение динитронафталина. Известен ряд промышленных способов получения динитронафталина.

По Штеттбахеру [179], рекомендуется сначала в нитраторе смешивать одну часть мононитронафталина с четырьмя частями купоросного масла удельного веса 1,84 и затем к содержимому приливать медленно 0,8 части нитросмеси, приготовленной из равных частей крепких серной и азотной кислот. Образующийся в виде желтых кристаллов динитронафталин отделяют от кислоты на центрифуге и промывают горячей водой до нейтральной реакции. В данном случае нитрование проводят в избытке крепкой кислоты, которая может быть использована лишь частично на первой фазе нитрования.

По данным А. А. Солянина [180] в Германии существовал способ получения динитронафталина путем нитрования мононитронафталина концентрированной азотной кислотой на холоду. Подробных технических сведений об этом способе не имеется. По его же данным [180] во время первой мировой войны в Германии динитронафталин приготовляли путем смешения 18 *кг* мононитронафталина с 39 *кг* серной кислоты удельного веса 1,84, после чего приливали 15 *кг* концентрированной азотной кислоты. В процессе реакции, длившейся восемь часов, массу периодически перемешивали. Полученный продукт отфильтровывали и промывали водой. Указанный способ мало экономичен, так как предусматривает большой избыток азотной кислоты (свыше 200%) против теоретически необходимого.

Более рентабельный процесс был организован на заводе Франко-Русского Общества в Штеттине в 1914—1916 гг. Для получения динитронафталина применяли смесь состава: 58% H_2SO_4; 28—30% HNO_3 и 22—23% H_2O с фактором нитрующей активности 70%. Нитрование мононитронафталина вели в течение четырех часов при 48—50°. К 44 частям смеси прилива и 12 частей мононитронафталина. После 30-минут-



Фиг. 58. Схема получения динитронафталина.

1 и *7*—нитраторы, *2*, *5*, *6* и *11*—мерники, *3*—сепаратор, *4* и *9*—подъемники, *8* и *13*—нутч-фильтры, *10*—промывной чан, *12*—подогреватель, *14*—ловушка.

ной выдержки массу в аппарате охлаждали до 25—30° и передавали на фильтрацию. Отжатый от кислот продукт промывали водой 5%-ным содовым раствором и снова холодной водой, после чего отжимали на центрифуге и сушили при 60—70° в стеллажной сушилке. Отработанную кислоту применяли на первой стадии нитрования.

Во время второй мировой войны в Германии [181] динитронафталин получали в одну стадию путем нитрования нафталина кислотной смесью состава: 58,5% H_2SO_4; 22,2% HNO_3; 19,3% H_2O. Смешение компонентов «обратное». Температура во время смешения поддерживалась 31—38°, а в конце процесса 40—50°. По окончании массу охлаждали до 30° и спускали на фильтр. Промывку вели вначале холодной (6 $м^3$ на 1 *т* динитронафталина), а затем горячей (12—14 $м^3$) водой. Сушку производили при 70—80°. Выход сухого продукта составлял 80% от теоретического.

Получение динитронафталина из нафталина в две фазы периодическим методом с применением в качестве нитрующего агента серно-азотной кислотной смеси показано на схеме фиг. 58.

Согласно схеме в нитратор *1*, где оставлено некоторое количество первой отработанной кислоты в качестве среды, через люк, при работающей мешалке, загружают нафталин. Затем из мерника *2* постепенно сливают нитросмесь и выдерживают нитромассу некоторое время при перемешивании. По окончании процесса мешалку останавливают и нитромассе дают отстояться, а затем часть ее передавливают сжатым воздухом в сепаратор *3*.

Из нитратора выдавливают весь мононитронафталин. Часть отработанной кислоты оставляют в нитраторе, где она служит средой для следующей операции.

Продуктовая труба для передачи кислоты и продукта в сепаратор не доходит до дна нитратора, и это обеспечивает постоянный остаток отработанной кислоты в нитраторе для последующей операции первой стадии.

Из сепаратора *3* отстоявшийся мононитронафталин сливают в мерник *5* для второй фазы, а отработанную кислоту через подъемник *4* подают в отстойную колонну.

Из мерника *6* в нитратор *7* сливают всю предназначенную на нитрование нитросмесь, а затем медленно, при работающей мешалке, приливают расплавленный мононитронафталин.

По окончании слива и выдержки содержимое нитратора, при работающей мешалке, сжатым воздухом передают по трубе на нутч-фильтр *8*, где происходит отжим отработанной кислоты от динитронафталина. Отработанную кислоту из нутч-фильтра через подъемник *9* передают в отстойные колонны, а продукт специальными гребками через боковой люк нутч-фильтра сгребают в воронку, откуда по широкой трубе подают в промывной чан *10*.

Полученный динитронафталин несколько раз промывают горячей водой, промывную воду по верхней трубе спускают в систему ловушек *14* и затем в канализацию. Горячую воду на промывку подают из подогревателя *12* через мерник *11*. По окончании промывки динитронафталин вместе с водой при работающей мешалке спускают на нутч-фильтр *13*, где производят отжим продукта от воды. Отжатый динитронафталин загружают в специальные вагонетки и по узкоколейке отвозят на сушку.

Следует заметить, что выход продуктов как в первой, так и во второй стадии в сильной степени зависит от качества взятого нафталина. Применение прессованного нафталина вместо кристаллического (более чистого) приводит к снижению выхода в первой стадии в среднем на 5% и во второй стадии на 3%.

Во второй стадии применяют смесь состава 64% H_2SO_4 и 15% HNO_3. Более высокий процент азотной кислоты способствует комкованию нитропродукта в процессе нитрования. Количество нитросмеси берут из расчета 40% избытка моногидрата азотной кислоты против теории. Полностью отделить отработанную кислоту от динитронафталина не удается, до 30% ее поступает вместе с динитронафталином в промывной чан.

Отработанную кислоту от второй стадии используют для составления кислотной смеси первой стадии, фактор нитрующей активности которой должен быть 61—62%. Состав кислотной смеси первой стадии бывает различным. Применяют, например, смесь 45% H_2SO_4, 37% HNO_3 и 18% H_2O, а при полном использовании на первой стадии второй отработанной кислоты и слабой азотной кислоты получают смесь с содержанием 10—13% HNO_3 и 56—57% H_2SO_4, имеющую фактор нитрующей активности 61—62%.

Нитрование в первой стадии проводят при постепенном подъеме температуры до 50° к концу слива нитросмеси и выдержке при 60° в течение 1 час. Во второй стадии нитрование ведут путем слива мононитротолуола в кислотную смесь в течение четырех часов при постепенном подъеме температуры от 15—18° до 40°. Такая низкая температура во время слива необходима вследствие склонности нитропродукта при более высокой температуре к комкованию.

Мононитронафталин, попадая в холодную, энергично перемешиваемую нитросмесь, застывает в виде мелких гранул. Гранулы мононитронафталина постепенно, начиная с поверхности, динитровываются

вглубь, процесс нитрования проходит в твердой фазе, и скорость его определяется скоростью диффузии кислотной смеси внутрь этих гранул.

Особенно важно при нитровании соблюдение температурного режима, так как от этого зависит комкование продукта. Причиной комкования является образование низкоплавкой смеси при определенном соотношении между динитронафталином и мононитронафталином (40 и 60% соответственно).

В табл. 56 приведены температуры затвердевания сплавов динитронафталина с мононитронафталином. При достижении состава, близкого или равного эвтектическому, гранулы продукта в случае повышенной температуры начнут размягчаться и слипаться в комки. Из табл. 56 видно, что температура плавления эвтектической смеси чистых сухих мононитронафталина и динитронафталина равна 43,5°, а продукта, пропитанного кислотой, еще ниже.

Таблица 56

Состав сплава в %		Температура затвердевания °С	Состав сплава в %		Температура затвердевания °С
мононитронафталина	динитронафталина		мононитронафталина	динитронафталина	
0	100	157,3	60	40	43,5
5	95	152,8	80	20	44,4
10	90	148,8	85	15	46,6
15	85	145,2	90	10	48
40	60	123,8	95	5	50,1
50	50	112,5	100	0	53

В практике бывают случаи, когда весь продукт сливается в общую вязкую массу, прилипающую к мешалке и стенкам нитратора. Даже небольшое комкование, приводящее лишь к некоторому укрупнению гранул, резко увеличивает время нитрования и затрудняет дальнейшую обработку такого продукта. Применение кислотных смесей для второй фазы с содержанием азотной кислоты выше 15% облегчает комкование продукта, так как азотная кислота значительно понижает температуру плавления эвтектической смеси.

Таким образом, слив мононитронафталина к кислотной смеси заканчивают при 40°, после чего температуру поднимают до 45° и выдерживают массу при этой температуре в течение 1,5 часа.

После отделения отработанной кислоты динитронафталин многократно промывают вначале холодной и затем горячей водой. Вследствие получения динитронафталина при нитровании в виде гранул отмывка его представляет серьезные трудности. Кислота, заключенная внутри твердой гранулы, отмывается с большим трудом и требуется, как правило, 10—12 промывок для получения продукта с кислотностью 0,1%. Помимо значительного удлинения процесса промывки получается большое количество сточных вод, которые требуют специальной очистки.

Сушат промытый продукт двумя способами: в камерных сушилках на стеллажах при 90—95°, или, подобно тротилу, в расплавленном состоянии при 160—180° в сушильных ваннах. После сушки производят чешуирование. В этом случае продукт выпускается в виде мелкой чешуйки.

Получение тринитронафталина. Получением тринитронафталина занимался ряд исследователей.

Патар [159] нитровал нафталин кислотными смесями различного состава при 110°. Им были найдены группы нитросмесей разных составов, способные нитровать нафталин до определенных степеней нитрования. А. В. Саножников [176], обработавший материал Патара, показал, что тринитрация нафталина может быть осуществлена кислотными смесями, содержащими не более 50 и не менее 25% (молярных) H_2O. При более концентрированных кислотных смесях получается вначале тетранитронафталин до 20% (молярных) H_2O, а затем может произойти частичное обугливание.

Фрейндлер [182] получил тринитронафталин прямым нитрованием мононитронафталина.

А. А. Солонина [180] дает рецепт получения тринитронафталина на Охтенском пороховом заводе, по которому 11 *кг* мононитронафталина смешивают с 39 *кг* натровой селитры, смесь протирают через сито, вносят в реактор и туда приливают 102 *кг* купоросного масла. Указанный метод разработан А. В. Степановым [153]. Основным недостатком его является невозможность утилизации отработанной кислоты, что резко повышает стоимость продукта.

Агвиар [170] получал тринитронафталин из динитронафталина. Для этой цели 100 *г* 1,5-динитронафталина смешивали с 1000 *г* концентрированной азотной кислоты при 120—130° в течение часа в реакторе с обратным холодильником. В результате реакции получался 1, 3, 5-тринитронафталин.

Е. ТРИНИТРОФЕНОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОВ

Впервые тринитрофенол был получен в 1771 г. Вульфом действием азотной кислоты на индиго [183]. Этому веществу за его кислотные свойства и горький вкус (Πικρος — горький) дано название пикриновой кислоты. В 1813 г. этот же продукт получен Лорином нитрованием фенола. Сравнительно доступное исходное сырье позволило наладить производство пикриновой кислоты, которая использовалась как желтая краска для шерсти и шелка. О взрывчатости пикриновой кислоты в то время не было известно.

В 1868—1869 гг. предложили применять калиевую и аммониевую соли пикриновой кислоты как составную часть взрывчатых смесей, приготовленных на калиевой селитре. В 1873 г. Шпренгель открыл способность пикриновой кислоты взрываться от гремучертутного капсюля-детонатора. Это позволяло использовать ее в самостоятельном виде для заливки артиллерийских снарядов. Было установлено, что для взрыва литой пикриновой кислоты необходим промежуточный детонатор из прессованной пикриновой кислоты, которая в свою очередь надежно взрывается от гремучертутного капсюля-детонатора.

С 1886 г. пикриновую кислоту стали широко применять для снаряжения снарядов во Франции под названием мелинит, с 1888 г. — в Англии под названием лиддита, в Японии — под названием шимозы, в Германии — под обозначением С/88 и с 1896 г. в России — под названием мелинит.

Благодаря тому, что пикриновая кислота явилась первым взрывчатым веществом, которое, обладая большой силой и бризантностью, менее опасно при хранении и применении, чем известные до этого в военной практике дымный порох, нитроглицерин и пироксилин, производство ее сразу же приняло очень широкие размеры.

В России производство пикриновой кислоты было впервые организовано в 1896 г. на Охтенском заводе (завод сгорел в 1907 г.) и несколько позже, во время первой мировой войны, еще на трех заводах. На двух заводах пикриновую кислоту изготовляли из фенола, а на третьем — из бензола, через динитрохлорбензол [184].

К концу первой мировой войны в России вырабатывалось пикриновой кислоты около 10 000 *т* в год, в Германии — около 25 000 *т*, в Англии и во Франции по 50 000 *т* в год.

Однако размеры производства пикриновой кислоты уже в начале двадцатого столетия стали уменьшаться вследствие таких отрицательных свойств пикриновой кислоты, как взаимодействие с оболочкой снаряда, приводящее к образованию высокочувствительного к удару пикрата железа, и невозможности использования для приготовления аммонитов.

В настоящее время тротил почти полностью вытеснил пикриновую кислоту и производство ее в мирное время резко сократилось. В военное же время значение пикриновой кислоты как взрывчатого вещества сохраняется. Об этом, в частности, свидетельствуют исследования, которые ведутся в области рационализации существующих способов, а также по разработке новых способов получения пикриновой кислоты. Особенно большое внимание в последние годы уделено получению пикриновой кислоты непосредственно из бензола методом окислительного нитрования.

Во время второй мировой войны над проблемой более рентабельного получения пикриновой кислоты методом окислительного нитрования бензола в присутствии ртутного катализатора работал ряд крупных ученых у нас Н. Г. Лаптев и А. И. Титов [185], в США Дуннинг, Робертсон, Весслхеммер и др. [186, 187].

Во время второй мировой войны в Германии было изготовлено 33 000 *т* пикриновой кислоты. В Японии, по данным Кулея [188], пикриновая кислота получалась в довольно больших количествах.

§ 1. Химизм получения нитропроизводных фенола

Нитропроизводные фенола и, в частности, тринитрофенол в заводской практике получают из фенола или из бензола (через динитрохлорбензол или нитрованием бензола в присутствии азотнокислой ртути). Каждый из способов имеет свои преимущества. В мирное время они позволяют изготовлять весьма ценные полуфабрикаты в виде динитрофенола и динитрохлорбензола, которые находят широкое применение в производстве красителей.

а) *Получение тринитрофенола из фенола*

Фенол C_6H_5OH представляет собой бесцветное или окрашенное в розовый цвет кристаллическое вещество, с температурой затвердевания 42,5° и кипения 182°. Удельный вес фенола при 50° — 1,0466. Теплоемкость 0,561 *ккал/кг*°С, скрытая теплота испарения при температуре кипения 114 *ккал/кг*; температура самовоспламенения паров в воздухе 43[illegible]

Фенол содержится в каменноугольной смоле в количестве 10—25%. Большая потребность в феноле ряда отраслей химической промышленности (пластических масс, анилино-красочной, лако-красочной и др.) вызвала необходимость в создании крупных производств синтетического фенола.

В современных способах синтеза фенола исходным веществом является бензол. Фенол получают следующими методами.

Сплавлением натриевой соли бензолсульфокислоты со щелочью, основные стадии процесса:

а) сульфирование бензола

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O;$$

б) образование натриевой соли бензолсульфокислоты

$$2C_6H_5SO_3H + Na_2SO_3 \rightarrow 2C_6H_5SO_3Na + SO_2 + H_2O;$$

в) сплавление натриевой соли бензолсульфокислоты с едким натром

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O;$$

г) разложение фенолята

$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_3.$$

2. Гидролизом хлорбензола щелочью по реакции

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O.$$

С последующим разложением фенолата натрия кислотой (соляной или серной)

$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl.$$

Гидролиз ведут 10%-ным водным раствором едкого натра под давлением 200—250 *ат* при 300—350°.

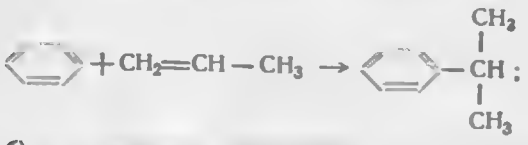
Каталитическим гидролизом хлорбензола водяным паром. Гидролиз хлорбензола водяным паром

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$$

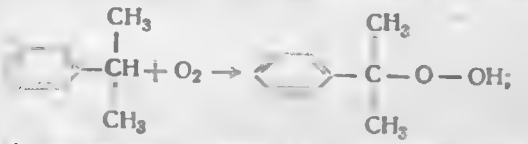
осуществляют при 450—500° над катализатором (силикагель и др.).

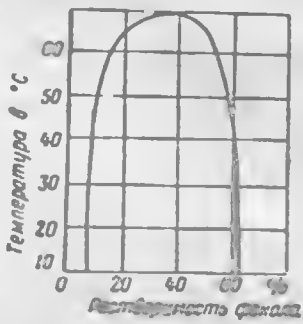
4. Разложением гидроперекиси изопропилбензола. При этом методе получаются сразу два ценных продукта фенол и ацетон. Процесс проводят в три стадии:

а) получение изопропилбензола (кумола) алкилированием бензола пропиленом:



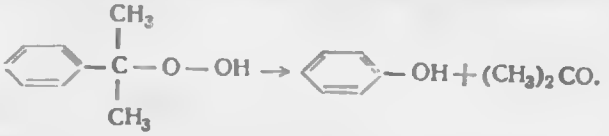
б) окисление изопропилбензола воздухом (в водно-щелочной эмульсии под давлением при 130°) с превращением его (в результате цепной реакции) в гидроперекись





Фиг 59 Влияние температуры на растворимость фенола в воде

в) разложение гидроперекиси изопропилбензола (кипячением с разбавленной серной кислотой под давлением) на фенол и ацетон



Синтетический и каменноугольный фенол содержит крезолы и другие примеси. Фенол, предназначенный для получения тринитрофенола должен представлять собой бесцветный или слабо розовый кристаллический продукт с температурой застывания не ниже 37°.

Фенол и вода хорошо взаимно растворимы (фиг 59). Критическая температура растворения 68,3°, выше которой фенол и вода смешиваются в любых соотношениях. При длительном соприкосновении с воздухом фенол окисляясь, принимает красноватую окраску, а поглощая влагу из воздуха, расплывается.

Фенол является слабой кислотой и, реагируя со щелочами, дает соли, называемые фенолятами. Так, например, он легко растворяется в водных растворах едкого натра и едкого кали с образованием фенолятов по уравнению

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

С содой фенол не взаимодействует.

При работе с фенолом следует помнить, что он является сильным ядом, кроме того, попадая на кожу, разъедает ее, вызывая труднозаживающие язвы.

Фенол значительно реакционноспособнее бензола и толуола, он легко сульфируется и нитруется. Нитрование слабой азотной кислотой представляет собой автокаталитический процесс и обусловливается образованием азотистой кислоты как продукта вторичных реакций [189].

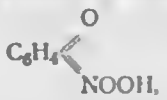
При нитровании фенола азотной кислотой получается смесь орто- и пара-нитрофенолов. Температура, при которой проходит нитрование, влияет на состав нитрофенолов, с повышением температуры увеличивается выход орто-изомера [190]. Аналогично идет реакция и при применении для нитрования смеси азотнокислого натрия или калия и разбавленной серной кислоты [191]. Мета-нитрофенол не образуется при прямом нитровании фенола, и его обычно получают из мета-нитроанилина через диазосоединение.

Некоторые свойства нитрофенолов приведены в табл. 57.

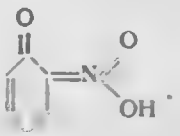
Таблица 57

Наименование	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Внешний вид
Орто-нитрофенол	45	214,5	Кристаллы желтого цвета, имеют резкий запах, напоминающий нитробензол
Мета-нитрофенол	96	194 при 70 *мм* рт. ст. (с возгонкой)	Бесцветные кристаллы без запаха
Пара-нитрофенол	114	—	Бесцветные кристаллы, но раствор в щелочи окрашен в желтый цвет

Как видно из табл. 57, орто-нитрофенол отличается от мета- и пара-нитрофенолов окраской кристаллов и резким запахом, кроме того, в отличие от других изомеров, он легко перегоняется с водяным паром. Причиной окраски, по Ганчу, является склонность орто-нитрофенола к образованию псевдоформы:



имеющей хиноидное строение



Фенол можно непосредственно нитровать лишь очень разбавленными кислотами, что технически трудно и невыгодно. Нитрование же фенола кислотной смесью даже средней крепости (общая кислотность 70—75%) почти невозможно, так как высокая скорость реакции и вследствие этого быстрое выделение тепла вызывают его окисление и осмоление. Для предотвращения этих процессов фенол предварительно сульфируют, получая менее реакционноспособное соединение — фенолсульфокислоту. Кроме того, при нитровании последней тепловой эффект процесса ниже, чем при прямом нитровании фенола.

Сульфирование фенола. При действии на фенол серной кислоты в молекуле его можно заместить один, два, а иногда и три водородных атома сульфогруппой. Количество вступающих сульфогрупп зависит главным образом от концентрации и количества кислоты и в меньшей степени — от температуры и времени взаимодействия.

Процесс сульфирования согласно уравнению реакции

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_6H_4(OH)(SO_3H) + H_2O$$

сопровождается выделением воды, разбавляющей серную кислоту и, кроме того, является обратимым [192]. Согласно последним работам [193] активным сульфирующим агентом в водной серной кислоте является мо-

Какие-то пидоры вырвали страницы с 178-191,

Помещаю часть материала из 1980г издания,всего 4 страницы по теме вырванных.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Получение пикриновой кислоты из фенола

Фенол можно непосредственно нитровать лишь очень разбавленными кислотами, что технически трудно и невыгодно. Нитрование же фенола кислотной смесью, даже средней крепости, почти невозможно, так как высокая скорость реакции и, следовательно, интенсивное выделение теплоты вызывает его окисление и осмоление. Для предотвращения этих процессов фенол предварительно сульфируют, получая менее реакционноспособное соединение — фенолсульфокислоту.

Сульфирование фенола. При действии на фенол серной кислоты в молекуле его можно заместить один, два, а иногда и три водорода атома на сульфогруппу. Число вступающих сульфогрупп зависит главным образом от концентрации и количества кислоты и в меньшей степени от температуры и времени взаимодействия.

Процесс сульфирования сопровождается выделением воды, разбавляющей серную кислоту, и является обратимым:

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_6H_4(OH)(SO_3H) + H_2O$$

Сульфирующим агентом служит трехокись серы, образующаяся в результате реакции:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Трехокись серы — сильный электрофильный агент с недостатком электронов у атома серы. Сульфирование идет по-видимому, подобно нитрованию в две стадии:

$$ArH + SO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Ar\overset{+}{\underset{SO_3^-}{\overset{H}{<}}}$$

$$Ar\overset{+}{\underset{SO_3^-}{\overset{H}{<}}} \xrightarrow{k_2} ArSO_3^- + H^+$$

В отличие от нитрования при сульфировании имеет место заметный водородный изотропный эффект. Это свидетельствует о том, что вторая стадия является достаточно медленной по сравнению с обратным направлением первой стадии ($k_{-1} > k_2$). Константы скорости реакций сульфирования и гидролиза, а следовательно, и константы равновесия зависят от концентрации серной кислоты. Со снижением концентрации серной кислоты константа скорости сульфирования уменьшается, а константа скорости гидролиза увеличивается, хотя и менее резко. Вследствие значительного уменьшения константы скорости сульфирования при некоторой концентрации сульфирующего агента реакция практически не идет. Такую концентрацию серной кислоты, точнее концентрацию SO_3, выражен-

ию в продуктах, принято обозначать π. Значение π зависит от природы сульфируемого соединения, температуры и числа вводимых сульфогрупп.

Количество серной кислоты или олеума X (в кг), требующееся для моносульфирования P кг органического вещества с молекулярной массой M, может быть вычислено по формуле:

$$X = \frac{80\,(100 - \pi)\,P}{(S - \pi)\,M}$$

где 80 — молекулярная масса SO_3; S — концентрация SO_3 в сульфирующем агенте, %.

Выражение концентрации сульфирующего агента через содержание SO_3 (в %) позволяет рассчитывать количество как олеума, так и серной кислоты.

При выборе концентрации сульфирующего агента и температуры сульфирования нужно учитывать возможность побочных процессов. Применение олеума может привести к образованию сульфонов:

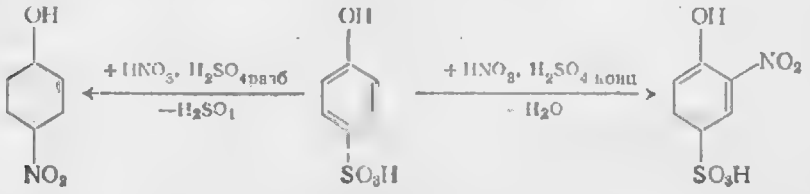
$$ArSO_3H + HAr \longrightarrow ArSO_2Ar + H_2O$$

Температура, при которой проводится сульфирование, влияет на положение сульфогруппы, вступающей в соединение. В процессе сульфирования фенола при температурах ниже 100 °С сульфогруппа вступает в *орто*-, выше 100 °С — в *пара*-положение. *о*-Фенолсульфокислота при 100 °С переходит в *п*-фенолсульфокислоту. Это используется в производстве пикриновой кислоты. Так как *п*-фенолсульфокислота нитруется с большей скоростью, чем *о*-фенолсульфокислота, то при сульфировании фенола по окончании процесса сульфомассу выдерживают при 100—110 °С.

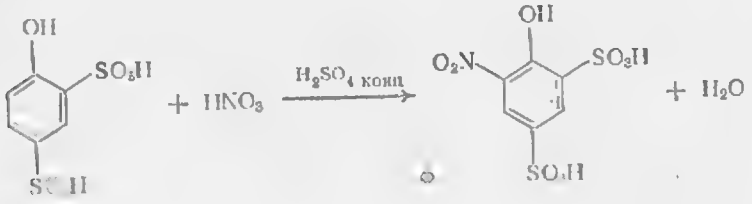
Тепловой эффект реакции сульфирования ароматических соединений меньше теплового эффекта реакции нитрования. Этим объясняется обратимый характер реакции сульфирования, взаимный переход изомеров сульфокислот и возможность легкой замены сульфогруппы нитрогруппой.

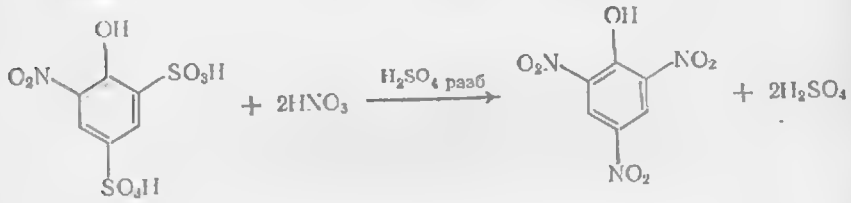
Сульфопроизводные фенола обычно не выделяют из сульфомассы, а нитруют прямо в растворе.

Нитрование фенолсульфокислот. При действии на фенолсульфокислоту азотной кислотой в присутствии избытка концентрированной серной кислоты водород в ядре замещается нитрогруппой; в присутствии разбавленной серной кислоты сульфогруппы замещаются нитрогруппами:



Следовательно, при введении трех нитрогрупп в молекулу фенола наиболее целесообразно проводить процесс в следующем порядке:





В этом случае при получении пикриновой кислоты из фенолсульфокислоты не требуется применения кислотооборота. Наиболее концентрированная кислотная смесь здесь нужна в начале процесса для введения первой нитрогруппы, в последующем нитросмесь разбавляется выделяющейся водой, что делает среду пригодной для замены сульфогруппы нитрогруппой. Нитрование протекает в наиболее благоприятных условиях — в гомогенной среде, так как сульфокислоты и их нитропроизводные хорошо растворяются в серной кислоте. В конце процесса выпадают кристаллы значительно менее растворимого тринитрофенола.

В первой стадии нитрования при добавлении 1 моль HNO_3 к 1 моль дисульфофенола образуется 6-нитро-2,4-дисульфофенол, так как основная масса дисульфофенола состоит из 2,4-изомера. Получается также некоторое количество 4-нитро-2,6-дисульфофенола. При дальнейшем нитровании группа SO_3H замещается на NO_2 и образуются два изомера: 2,6-динитро-4-сульфофенол из 6-нитро-2,4-дисульфофенола и в меньшем количестве 4,6-динитро-2-сульфофенол из 4-нитро-2,6-дисульфофенола. Образование 4,6-динитро-2,6-дисульфофенола нежелательно, так как он далее нитруется с большим трудом. Для уменьшения его выхода 4-нитро-2,6-дисульфофенол переводят в 6-нитро-2,4-дисульфофенол путем выдерживания сульфомассы при 100—110 °С.

Вторую нитрогруппу вводят при 60—80 °С, при введении третьей нитрогруппы температуру приходится поднимать до 100 °С, что приводит к значительному окислению нитрофенолов, повышению расхода кислоты на 20—25% и снижению выхода пикриновой кислоты.

Технологическая схема производства пикриновой кислоты из фенола. Схема процесса получения пикриновой кислоты из фенола в аппаратах периодического действия представлена на рис. 44.

Фенол подвозят на вагонетках *1* и с помощью лифта *2* поднимают на верхний этаж здания. Барабан помещают в плавитель *3*, откуда расплавленный фенол стекает в мерник *4*.

В сульфуратор *5* через мерник *6* загружают олеум и при работающей мешалке медленно, в течение 1 ч, приливают фенол при постепенном повышении температуры от 20 до 90 °С. Затем массу выдерживают 3 ч при 100 °С и передают в сборник *7* и далее в мерник *8*.

Раствор дисульфофенола загружают в нитратор *11* и из мерника *10* приливают отработанную кислоту для разбавления нитромассы, чтобы облегчить выход окислов азота и предотвратить вспенивание. Нитрование проводят азотной кислотой, подаваемой из мерника *9* из расчета 3,75 моль HNO_3 на 1 моль фенола. Все необходимое количество азотной кислоты делят на три части в отношении 4 : 4 : 5, которые приливают при разных температурах: 40—60 °С, 60—80 °С и 80—100 °С соответственно. По окончании слива дают выдержку 1 ч при 100 °С, затем содержимое аппарата охлаждают до 20 °С и через сборник *12* переводят в воронку *13* для отстаивания продукта от кислоты и механических примесей. После отстаивания из воронки спускают часть (60—65%) отработанной кислоты в сборник *16*, а остальную массу передают на центрифугу *14*, где отработанная кислота отжимается от нитропродукта. Нитропродукт выгружают в декантатор *15*, куда предварительно из сборника *17* наливают кислую промывную воду. Содержимое декантатора *15* перемешивают, затем сливают кислую воду и добавляют чистую воду, после чего массу переводят на центрифугу *18*, где пикриновую кислоту промывают еще раз чистой холодной водой. Промывную воду собирают в сборник *17* и используют для предварительной промывки.

Пикриновая кислота после промывки должна иметь кислотность не более 0,1% и влажность не более 10%. Сушат ее в барабанной сушилке *21*. Выход пикриновой кислоты составляет 85% от теоретического.

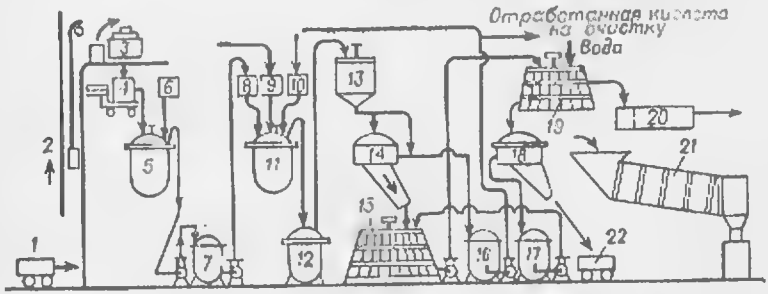


Рис. 44. Технологическая схема получения пикриновой кислоты из фенола:
1, 22 — вагонетки; *2* — лифт; *3* — плавитель; *4, 6, 8, 9, 10* — мерники; *5* — сульфуратор; *7, 12, 16, 17* — сборники; *11* — нитратор; *13* — отстойная воронка; *14, 18* — центрифуги; *15, 19* — декантаторы; *20* — сборник воды; *21* — барабанная сушилка.

Страница вырвана

Страница вырвана

Страница вырвана

Страница вырвана

Страница вырвана

Страница вырвана

Страница вырвана

Таблица 66

Концентрация серной кислоты %	Растворимость (в 100 г кислоты) пикриновой кислоты в г при температуре в °С		
	18	50	80
0	1,184	2,389	4,541
2,3	0,0230	0,692	1,940
4,7	0,142	0,368	1,251
10,0	0,091	0,265	0,727
18,0	0,049	0,214	0,561
25,5	0,092	0,230	0,587
50,5	0,429	0,645	1,104
69,7	0,928	1,424	2,203
87,9	2,461	5,826	7,610
97,4	7,532	12,785	24,021
100,0	10,180	16,230	25,860

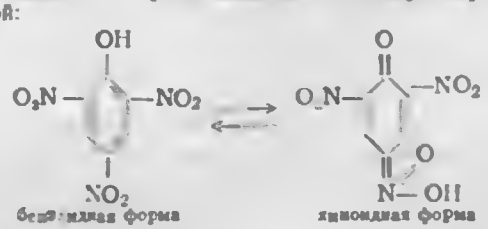
Таблица 67

Растворитель	Растворимость пикриновой кислоты в % при температуре в °С											
	15	20	27	35	38	42	48	51	56	60	65	78
Спирт	—	5,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
Дихлорбензол	—	3,45	—	—	—	—	—	—	—	8,4	—	—
Нитробензол	—	28,3	—	33,3	—	38,3	—	42,5	46,2	—	—	—
Дихлорэтан	9,1	—	12,3	14,3	16,7	—	22 7	—	29,4	—	39,7	—
Бензол	6,8	8,8	11,4	17,6	—	23,5	—	—	33,5	—	41,7	50

Пикриновая кислота растворяется в эфире, метиловом спирте, глицерине, хлороформе, сероуглероде, а также в смолах и лаках. Практический интерес представляет растворимость пикриновой кислоты в воде и в серной кислоте Ввиду заметной растворимости в воде на промывку пикриновой кислоты нельзя использовать горячую воду.

Водные растворы пикриновой кислоты имеют желтый цвет, в то же время растворы пикриновой кислоты в серной кислоте и лигроине бесцветны. Подобное же явление имеет место и с окраской кристаллов пикриновой кислоты. Обычная производственная пикриновая кислота окрашена в желтый цвет, пикриновая же кислота, перекристаллизованная из соляной или серной кислот, почти бесцветна.

Есть несколько предположений о причине окраски пикриновой кислоты. Считают, что недиссоциированная пикриновая кислота бесцветна, а ионы $[C_6H_2(NO_2)_3O]^-$ окрашены в желтый цвет. По другим воззрениям, окраска нитрофенолов, в том числе и пикриновой кислоты зависит от существования их в двух таутомерных формах — бензоидной и хиноидной:



бензоидная форма хиноидная форма

Обе эти формы находятся в равновесии, которое сдвинуто в сторону образования хиноидной формы. Хиноидная форма пикриновой кислоты окрашена, а бензоидная бесцветна. По мнению Ганча, как уже указывалось, соли нитрофенолов имеют хиноидную форму.

Пикриновая кислота и ее растворы окрашивают ткани животного происхождения (шерсть, шелк, волосы, кожу) в желтый цвет. Подобно другим нитросоединениям она образует хорошо кристаллизующиеся комплексные соединения [209], например, с нафталином — золотисто-желтые кристаллы состава $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Эта реакция часто используется для выделения пикриновой кислоты.

Характерную реакцию на пикриновую кислоту дает KCN, образуя с ней изопурпурную кислоту — соединение, окрашенное в красный цвет (качественное определение малых количеств пикриновой кислоты).

При восстановлении пикриновая кислота превращается в триаминофенол. Этой реакцией пользуются для освобождения от пикриновой кислоты промывных вод, которые загрязняют и отравляют водоемы.

Азотная кислота растворяет пикриновую кислоту, практически с ней не взаимодействуя [210].

Белильная известь в присутствии воды превращает пикриновую кислоту в хлорпикрин $CCl_3(NO_2)$ (отравляющее вещество).

Пикриновая кислота является несколько более сильной кислотой, чем угольная. Она реагирует с карбонатами с выделением CO_2 и образованием пикратов. В присутствии влаги пикриновая кислота разлагает нитраты клетчатки и глицерина, а также аммонийную селитру, отщепляя HNO_3. Поэтому нельзя применять ее в смеси с этими компонентами. Пикриновая кислота в присутствии влаги реагирует почти со всеми металлами (кроме олова и благородных металлов), давая соли (пикраты). Пикриновая кислота реагирует с окислами металлов или углекислыми солями легче, чем с металлами [211].

Большинство пикратов растворимы в воде лучше пикриновой кислоты, но все они не растворимы в сухом бензоле. Этим свойством пользуются для определения пикратов в пикриновой кислоте.

Все пикраты — твердые кристаллические вещества, обладающие значительно большей чувствительностью к удару и трению, чем пикриновая кислота. Наибольшую чувствительность имеют пикраты свинца и железа. По чувствительности пикрат свинца подобен азиду свинца. Наименьшей чувствительностью обладают пикраты натрия и аммония. Последний применяют для снаряжения снарядов. Чувствительность пикратов к удару показана в табл. 68.

Таблица 68

Название ВВ	Высота падения груза (2 *кг*) *см*	Температура вспышки °С	Название ВВ	Высота падения (2 *кг*) *см*	Температура вспышки °С
Пикриновая кислота	95	300	Пикрат железа	7	300
			Пикрат свинца	5	260
Пикрат натрия	80	360	Пикрат серебра	5	—
Пикрат цинка	60	315	Азид свинца	4	—
Пикрат меди	7	310	Гремучая ртуть	2	210

В процессе производства пикриновой кислоты пикраты могут образовываться при промывке и сушке вследствие наличия солей в промывной воде. Соли, реагируя с пикриновой кислотой, дают пикраты, которые остаются в пикриновой кислоте тем в большем количестве, чем хуже

был произведен отжим. Поэтому для промывки пикриновой кислоты следует применять мягкую воду (не содержащую солей), а перед отправкой на сушку продукт следует хорошо отжать от промывной воды на эбонитовой или медной луженой центрифуге. Во избежание образования пикратов при соприкосновении промытой пикриновой кислоты с металлами в промывном и сушильном отделениях аппаратура должна быть по возможности не металлической или же изготовлена из определенных металлов (алюминий, луженая медь, бронза).

Возможность получения пикратов при прямом взаимодействии пикриновой кислоты с металлами в процессе нитрования исключается вследствие наличия в нитромассе серной кислоты. Образование пикратов может происходить при взаимодействии пикриновой кислоты со щелочноземельными основаниями и солями, содержащимися в цементных полах, поэтому применение цемента для застилки пола в производстве пикриновой кислоты недопустимо.

При насыщении водного раствора пикриновой кислоты аммиаком получается пикрат аммония. Пикрат аммония представляет собой кристаллическое вещество (желтого или красного цвета у различных модификации) удельного веса 1,72, плавящееся при 265—270° [183] и имеющее температуру вспышки 290°. Пикрат аммония хорошо растворяется в кипящей воде (при 100° — 74,8 *г* в 100 *г* воды) и хуже в холодной (при 20° — 1,1 *г* в 100 *г* воды). Он значительно гигроскопичнее пикриновой кислоты и при хранении во влажной атмосфере в течение месяца поглощает более 5% воды. В бензоле нерастворим. Совершенно сухой пикрат аммония почти не взаимодействует с металлами и их окислами, влажный взаимодействует, но медленнее, чем пикриновая кислота.

Пикрат аммония — сравнительно малостойкое вещество, при нагревании его до 220° начинается энергичное разложение с выделением аммиака:

$$C_6H_2(NO_2)_3ONH_4 \rightleftarrows C_6H_2(NO_2)_3OH + NH_3.$$

Эта реакция идет и при более низкой температуре. Если аммиак удалять из сферы реакции, то возможно значительное разложение пикрата аммиака (а следовательно, накопление пикриновой кислоты при долговременном хранении его не в герметической укупорке).

В США пикрат аммония получают в заводском масштабе следующим образом: при нагревании растворяют 1 вес. ч. пикриновой кислоты в 10—12 вес. ч. воды и добавляют 20%-ный раствор аммиака до полной нейтрализации (0,4—0,5 вес. ч.), по охлаждении выпадает пикрат аммония, который отфильтровывают, промывают и сушат.

Пикрат аммония с солями не взаимодействует, так как в нем водород гидроксильной группы уже замещен группой NH_4. Раньше на основе пикрата аммония приготовляли аммонит состава 72% NH_4NO_3 и 28% пикрата («громобой», или «мансит»).

Пикрат аммония менее чувствителен к удару, чем пикриновая кислота, он взрывается при падении 2 *кг* груза с высоты 100 *см*. Теплота взрывчатого разложения его 800 *кал/кг*, скорость детонации (при $\Delta = 1{,}63$) 7150 *м/сек* [183].

В США пикратом аммония снаряжали (методом прессования) бронебойные и фугасные снаряды.

С органическими основаниями пикриновая кислота тоже образует пикраты. Так, для количественного определения пикриновой кислоты иногда пользуют акридин-пикрат $C_{13}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, плохо растворимый в воде, бензоле и спирте.

Количественное определение пикриновой кислоты может быть осуществлено с анилином, нитроном, с которым пикриновая кислота дает плохо растворимый в воде пикрат.

Пикриновая кислота ядовита, а поэтому при работе с ней необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Пикриновая кислота в чистом виде очень стойка к обычным температурам хранения. Небольшое количество ее можно даже подвергнуть возгонке, нагревая до температуры 125—130°. При 160° наблюдается слабое разложение пикриновой кислоты с выделением газов, а при 300—310° происходит воспламенение. Зажженная пикриновая кислота на открытом воздухе или в деревянной укупорке медленно сгорает коптящим пламенем.

При соприкосновении горящей расплавленной пикриновой кислоты с железом, гашеной известью или раствором солей и т. п. происходит взрыв всей массы, видимо, вследствие образования высокочувствительных пикратов. Чтобы избежать этого, нужно стены складов и заводских помещений, где находится указанный материал, покрывать гипсовой штукатуркой, а для электрических установок нельзя употреблять ни свинца, ни железа, а только алюминий или медь, так как эти металлы лишь с трудом вступают в соединение с пикриновой кислотой.

При быстром нагревании в замкнутой оболочке до 300° пикриновая кислота взрывается. К удару пикриновая кислота чувствительнее тротила. Она взрывается при падении 2 *кг* груза с высоты 80 *см*, а тротил — с высоты 100 *см*.

Вследствие сравнительно высокой чувствительности пикриновой кислоты к удару чистым продуктом снаряжают только снаряды малого и среднего калибра; снаряды же крупного калибра снаряжают смесями пикриновой кислоты с динитронафталином.

Примесь кремнезема значительно увеличивает чувствительность пикриновой кислоты к удару, что видно из табл. 69.

Таблица 69

Содержание кремнеземистого песка в пикриновой кислоте %	Число испытаний (груз 10 *кг*, высота 25 *см*)	Полные взрывы %
0	25	25
0,25	25	60
0,50	25	100

В прессованном или литом виде пикриновая кислота менее чувствительна к удару, чем в порошкообразном.

При трении порошкообразной пикриновой кислоты между пластинками твердых металлов (железо, сталь) и камней она взрывается.

Взрывчатые свойства пикриновой кислоты следующие: объем газов 730 *л/кг*, теплота взрыва 1050 *ккал/кг*, температура взрыва 3300—3500°, расширение в бомбе Трауцля 305 *мл*, бризантность по Гессу 16 *мм*, скорость детонации 7350 *м/сек*.

Для снаряжения боеприпасов пикриновую кислоту применяют в чистом виде и в смесях с нитросоединениями. Добавки нитросоединений снижают чувствительность пикриновой кислоты к механическим воздействиям и позволяют снаряжать сплавами снаряды больших калибров.

Из сплавов пикриновой кислоты наибольшее распространение имели: «французская смесь» (80% пикриновой кислоты и 20% динитронафталина), имеющая температуру плавления 104° и «русская смесь» (51,5% пикриновой кислоты и 48,5% динитронафталина), имеющая температуру плавления 82—87°, а также сплав, состоящий из 60% пикриновой кислоты и 40% динитрофенола (температура плавления 85°), и сплав, состоящий из 60% тринитрокрезола и 40% пикриновой кислоты (темпе-

ратура плавления 85). Применение легкоплавких сплавов позволяет, не прибегая к значительному перегреву, снаряжать боеприпасы расплавленными взрывчатыми веществами.

Во время второй мировой войны в Германии пикриновую кислоту применяли для снаряжения ручных гранат, детонаторов, авиационных бомб (в виде смеси с динитронафталином) и некоторых специальных снарядов (разрывные дымообразующие снаряды).

При применении пикриновой кислоты для снаряжения снарядов особое внимание должно быть уделено полной изоляции ее от корпуса снаряда и взрывателя. С этой целью раньше внутреннюю поверхность снаряда покрывали полудой или лаком. Такой способ вследствие трудности контроля качества покрытия не дает полной гарантии изоляции пикриновой кислоты. Более надежным является футлярный способ снаряжения. Разрывной заряд пикриновой кислоты помещают в папковый или какой-либо другой не металлический футляр и в таком виде хранят отдельно от корпуса снаряда. Сборку их производят незадолго до применения. Этот способ применялся японцами еще в русско-японскую войну.

§ 3 Технология производства тринитрофенола

а) *Производство пикриновой кислоты из фенола*

Способ получения пикриновой кислоты из фенола разработан и широко применялся в заводском масштабе еще в прошлом веке. В дальнейшем этот способ претерпел значительные технологические изменения. Основным усовершенствованием явилось применение для сульфирования и последующего нитрования фенола вместо слабых кислот (92% ной серной и 45%-ной азотной кислот), крепких кислот (олеума и меланжа). Применение крепких кислот позволило использовать для аппаратов чугун вместо керамики. Применение металла для изготовления аппаратов в свою очередь позволило придать аппаратам более совершенную конструкцию. Аппараты стали изготовлять с механической мешалкой, а также с рубашками и змеевиками для подачи в них охлаждающей воды, что облегчает установление и поддержание точного температурного режима.

Получение пикриновой кислоты складывается из следующих операций 1) сульфирование фенола; 2) нитрование фенолсульфокислоты; 3) отжим продукта от кислоты и водная промывка; 4) сушка промытой пикриновой кислоты; 5) составление партий и укупорка готового продукта. Кроме того, обычно имеются специальные мастерские по очистке промывной воды и отработанных кислот.

Получение пикриновой кислоты из фенола в аппаратах периодического действия представлено на схеме фиг 60.

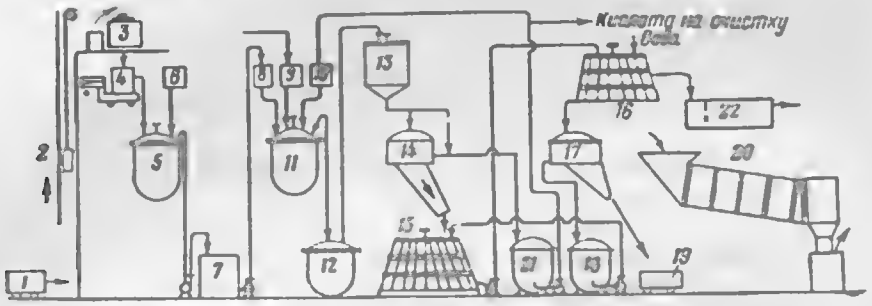
Фенол в оцинкованных барабанах подвозят на вагонетках *1* и с помощью лифта *2* поднимают на верхний этаж здания. Барабан помещают в плавитель *3*, снабженный рубашкой, в которую пускают пар В процессе расплавления фенол через отверстие в дне барабана и нижний штуцер плавителя стекает в мерник *4* стоящий на весах. Мерник снабжен змеевиком для подачи пара, чтобы поддерживать фенол в расплавленном состоянии.

Сульфирование производят в сульфураторе *5*, представляющем собой чугунный цилиндрический сосуд со сферическим днищем, крышкой и снабженный рубашкой для подачи пара. Сульфуратор внутри имеет змеевик для подачи воды и пропеллерную мешалку для перемешивания Через мерник *6* в него загружают определенное количество олеума (рассчитанное по П-сульфирования) и к нему при работающей мешалке медленно, в течение часа приливают фенол Слив фенола производят при постепенном подъеме температуры от 20 до 90°. По окончании слива

массу выдерживают в течение трех часов при 100°, затем передают в сборник *7*, и далее в мерник *8* для подачи в нитратор *11*

Контроль процесса сульфирования осуществляют наблюдением за температурой сульфирования и анализом сульфомассы на кислотность которая после выдержки должна быть не ниже 64% по H_2SO_4

Процесс нитрования ведут в аппарате такой же конструкции, как и сульфуратор. Материал нитратора — чугун Раствор дисульфофенола загружают в нитратор *11* и из мерника *10* приливают отработанную кислоту (2,13 вес. ч. на 1 вес. ч. фенола) для разбавления, так как при образовании пикриновой кислоты получается настолько густая масса, что затрудняется выход окислов азота и масса вспенивается Нитрование производят меланжем, подаваемым из мерника *9* Количество меланжа бе



Фиг. 60. Схема получения пикриновой кислоты из фенола.

1 и *2*— гонетки, *3*—лифт, *5*—сульфуратор, *7*, *12*, *18* и *21*—сборники: *11*—нитратор, *13*—отстойная воронка, *14* и *17*—центрифуги, *16* и *19*—декантеры, *20*—сушильный барабан, *22*—ловушка.

рут из расчета подачи на 1 *г-мол* фенола 3,75 *г-мол* HNO_3 Все количество меланжа делится на три части в отношении 4 : 4 : 5, приливаемые при различной температуре. Первую часть начинают приливать при 40 и заканчивают при 60°, прилив второй части заканчивают при 80 и прилив третьей — при 100° Во время третьей стадии нитрования после слива примерно 2/3 меланжа начинают выпадать кристаллы пикриновой кислоты. Слив продолжается около трех часов.

По окончании слива дают выдержку 1 час при 100°, затем содержимое аппарата охлаждают до 30° и через сборник *12* передают в воронку *13*, служащую для питания центрифуг. В ней происходит отстой кислоты от продукта и механических примесей от кислоты в течение 10—12 час. Пикриновая кислота при отстое всплывает вверх, отработанная кислота скапливается в нижней части воронки, а механические примеси (минеральные соли и прочее) оседают на дно воронки. После отстоя из воронки спускают часть (60—65%) отработанной кислоты в сборник *21* При этом все отстоявшиеся механические примеси сливаются вместе с кислотой.

После спуска части отработанной кислоты из воронки пускают в ход мешалку и оставшуюся взмученную массу отработанной кислоты вместе с пикриновой кислотой спускают на центрифугу *14* где производят отжим отработанной кислоты от продукта Отжатая отработанная кислота поступает в сборник *21*, а пикриновую кислоту выгружают в декантер *15* (деревянный бак), куда предварительно из сборника *18* наливают кислую промывную воду, полученную от промывки предыдущей операции

Содержимое декантера *15* перемешивают механической деревянной мешалкой, при этом за счет оставшейся в пикриновой кислоте отработанной кислоты кислотность воды увеличивается до 3—3,5% Взмученную в кислой воде пикриновую кислоту с помощью насоса передают в верхний декантер *16*, где она отстаивается в течение 10—15 мин., и промыв

ную воду с кислотностью 3—3,5% (минимум растворимости пикриновой кислоты) в количестве около 3 вес. ч. на 1 вес. ч. продукта спускают через верхний сливной штуцер в ловушки *22*, откуда она идет на очистку. После спуска кислой воды в декантер *16* доливают чистую воду (2 вес. ч. на 1 вес. ч. продукта), массу перемешивают и спускают на центрифугу *17*, где от пикриновой кислоты отжимают воду и промывают ее еще раз чистой холодной водой (1 вес. ч. воды на 1 вес. ч. продукта). Промывную воду собирают в сборник *13* и используют на предварительной промывке.

Таким образом, при промывке пикриновой кислоты используется во дооборот. Расход воды составляет 3 *т* на 1 *т* пикриновой кислоты, вследствие чего значительно снижаются потери пикриновой кислоты при промывке.

На некоторых заводах промывка пикриновой кислоты проводится несколько иначе.

Из центрифуги кислый продукт загружают в декантер, куда предварительно заливается кислая вода от предыдущей второй промывки продукта и от окончательной промывки на центрифуге. В декантере продукт перемешивают, затем дают отстояться и сливают кислую воду через верхний сливной штуцер. Далее наливают свежей воды, нагревают ее до 90° и перемешивают всю массу при этой температуре в течение часа, затем охлаждают, и дают продукту отстояться от кислой воды. После второй промывки кислую воду сливают в приемник, а продукт разгружают в центрифугу. На центрифуге продукт отжимается от кислой воды и промывается свежей водой. Промывная вода с центрифуги поступает в приемник и смешивается с водой от второй промывки пикриновой кислоты. Затем эта вода используется на первую промывку.

Таким образом, промывка ведется в одном декантере, также с использованием оборотной воды.

Второй метод промывки пикриновой кислоты позволяет благодаря применению горячей воды снизить кислотность продукта (ниже 0,1%) и тем самым улучшить его качество. Этот метод промывки применяется главным образом при производстве пикриновой кислоты из бензола через динитрохлорбензол.

Отработанную кислоту, отстоявшуюся в сборнике *21*, частично используют для разбавления сульфофенола, а остальная идет на очистку и далее на денитрацию. Окончательно отжатый на центрифуге *17* продукт разгружают в вагонетку *19* и отвозят в сушильное отделение.

Пикриновая кислота после промывки должна иметь кислотность не более 0,1% и влажность не более 10%. Сушат ее в барабанной сушилке *20*.

При устройстве сушилок для сушки пикриновой кислоты необходимо иметь в виду, что эта кислота реагирует с металлами и образует пикраты. Поэтому наиболее подходящим материалом для сушилок является дерево или алюминий, которые не реагируют с пикриновой кислотой.

Перекрытия в зданиях делают из дерева, крышу покрывают толем. Применение бетона недопустимо, так как пикриновая кислота, будучи более сильной, чем кремнекислота, вытесняет в бетоне SiO_2 из его соединений с металлами, образуя пикраты (Ca, Mg, Fe, Na и др.), которые могут стать причиной аварии: сильный удар или трение вызывают вспышку пикратов, что может привести к пожару или взрыву. Полы рекомендуется также делать деревянные, покрывая их сверху линолеумом, облегчающим промывку пола и предохраняющим дерево от пропитывания пикриновой кислотой.

Высушенную пикриновую кислоту в ящиках на вагонетках отвозят в отделение укупорки, где просеивают через медное сито и укупоривают в деревянные ящики или бочки, выложенные бумагой. Выход пикриновой

кислоты составляет 85% от теоретического. Пикриновая кислота должна удовлетворять техническим требованиям, указанным в табл. 70

Таблица 70

Свойства	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Внешний вид (для всех сортов)	Кристаллический порошок, без механических примесей		
Цвет	Светло-желтый		
Температура затвердевания в °С не ниже	119,5	119,5	119
Нерастворимого в бензоле остатка в % не более	0,2	0,3	1,0
Содержание H_2SO_4 в % не более	0,1	0,2	0,3

Качество пикриновой кислоты определяется чистотой исходного фенола (отсутствие в нем крезолов), а также отсутствием недонитрованного динитрофенола Количество нерастворимых в бензоле примесей может быть повышено за счет непревращенной в пикриновую кислоту динитрофенолсульфокислоты, которая частично растворяется в пикриновой кислоте.

Отходом производства пикриновой кислоты является отработанная кислота, которая имеет следующий состав (в %):

H_2SO_4	77—79
HNO_3	0,1—1
N_2O_3	4—5
щавелевая кислота	1—1,5
динитросульфофенол	0,5—1,5
пикриновая кислота	1,5—2
вода	остальное

Такую отработанную кислоту пускать непосредственно на денитрацию нельзя, так как при денитрации и концентрировании пикриновая кислота будет возгоняться и осаждаться на аппаратуре и коммуникациях, что может привести к авариям. Ввиду этого, отработанную кислоту до денитрации подвергают специальной очистке с целью извлечения нитропродуктов. Обычно их экстрагируют органическими растворителями.

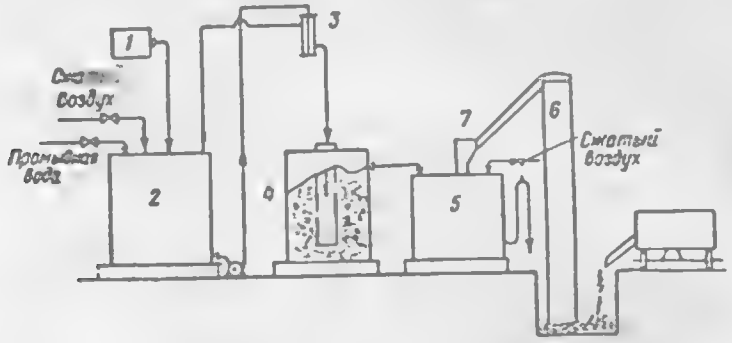
Вторым отходом производства пикриновой кислоты является промывная вода, которая содержит в растворенном и взвешенном состоянии до 1,8 пикриновой кислоты. Такая вода обладает значительной токсичностью, поэтому прежде чем спустить отработанную воду в водоемы, ее обязательно нужно очистить [212].

В промышленности отработанная вода очищается путем восстановления пикриновой кислоты до триаминофенола железными стружками. На восстановление расходуется 5,4 *г* железных стружек на 1 *л* промывной воды, содержащей 0,4 пикриновой кислоты При температуре 15—20° процесс заканчивается за 8—10 мин Получающийся в результате восстановления триаминофенол в дальнейшем окисляется кислородом воздуха с разрушением бензольного ядра. Для проведения восстановления при помощи железных стружек кислотность промывной воды должна быть не ниже 7—8%, т. е. поступающую на очистку воду нужно подкислять. Обычно подкисляют отработанной кислотой. Схема процесса очистки показана на фиг. 61.

Промывную воду подают в приемник *2* и подкисляют отработанной кислотой из напорного бака *1*. Перемешивание при подкислении производится сжатым воздухом. Обычно устанавливают два таких бака, ра-

ботающих попеременно. Из них непрерывно через дозатор *3* подкисленная промывная вода насосом подается в аппарат *4* для восстановления.

Аппарат для восстановления представляет собой обычный цилиндрический деревянный бак, внутри которого имеется деревянная труба, не доходящая до дна. Бак заполняется железными стружками. Вода поступает в верхнюю часть трубы, пройдя по трубе до дна аппарата, поднимается вверх, проходя через железные стружки, и стекает из верхней части аппарата.



Фиг. 61. Схема очистки отработанной воды.

1—напорный бак, *2*—приемник, *3*—дозатор, *4*—аппарат для восстановления, *5*—нейтрализатор, *6*—элеватор, *7*—бункер.

Из восстановителя кислая вода поступает в деревянный нейтрализатор *5*, где нейтрализуется известью. Известь непрерывно в определенном количестве подается элеватором *6* через бункер *7*. Перемешивание в нейтрализаторе производят сжатым воздухом. Очищенная вода из нейтрализатора через систему ловушек стекает в канализацию.

Процесс очистки производится при нормальной температуре.

б) *Производство пикриновой кислоты из бензола через динитрохлорбензол*

Производство пикриновой кислоты через динитрохлорбензол целесообразно организовать на заводах, изготовляющих хлор и находящихся вблизи бензольных заводов. Это позволяет хлорировать бензол газообразным хлором, не производя больших затрат на компрессию хлора и транспортировку его в баллонах. Производство состоит из четырех основных цехов: хлорбензольного, динитрофенолового, пикриновой кислоты и сушки пикриновой кислоты.

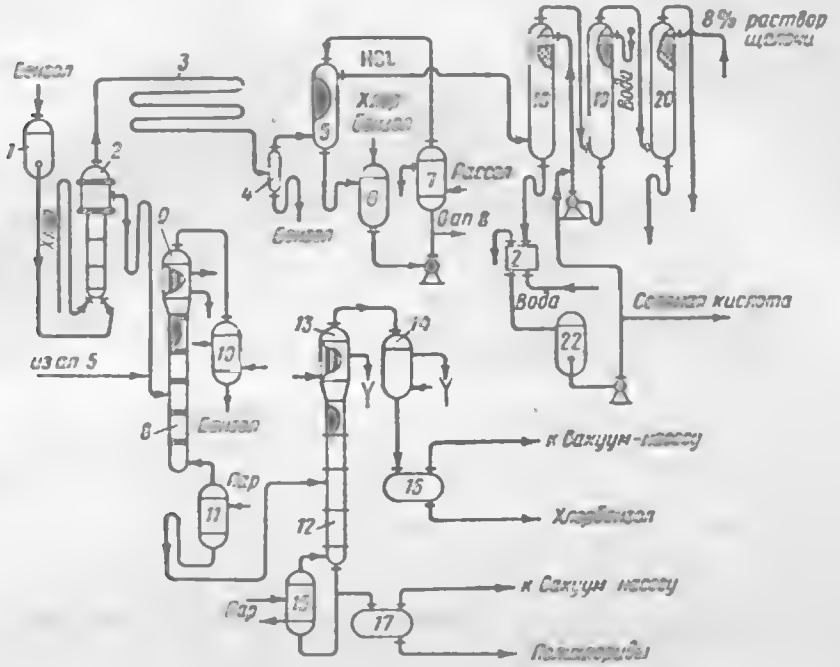
Хлорбензольный цех. Схема получения хлорбензола показана на фиг. 62 [213, 214].

Бензол из бачка *1* и газообразный хлор подают в нижнюю часть хлоратора *2*. Хлоратор представляет собой футерованную изнутри кислотоупорной плиткой стальную колонну, заполненную насадкой из стальных и керамических колец. Верхняя (расширенная) часть хлоратора служит брызгоуловителем, из самой верхней части которого отводят образующийся при хлорировании хлористый водород, а также пары бензола и хлорбензола. Количество испаряющегося бензола составляет 1,4—1,5 *т* на 1 *т* получаемого хлорбензола.

Отходящие из хлоратора газы направляются в оросительный холодильник *3* с трубами из графита, пропитанного фенольно-формальдегидной смолой. Здесь происходит охлаждение газов и паров до 30°, при этом конденсируется около 90% содержащегося в парах бензола. Последний отделяют в сепараторе *4*, а оставшиеся пары и газ идут в кон-

денсатор смешения *5*, где охлаждаются до —2°. При этом дополнительно выделяется более 9% бензола.

Конденсатор смешения представляет собой насадочную колонну, орошаемую охлажденным хлорбензолом. Пары бензола конденсируются, и раствор бензола в хлорбензоле вытекает из нижней части аппарата. Часть раствора через холодильник *7* вновь направляют на орошение конденсатора смешения, из другой части раствора выделяют бензол в ректификационной колонне *8*. Чтобы предотвратить насыщение хлорбензола конденсирующимся бензолом, что может привести к замерзанию раствора при его охлаждении, к циркулирующему раствору в сборнике *6* добавляют свежий хлорбензол.



Фиг. 62. Схема непрерывного хлорирования бензола.

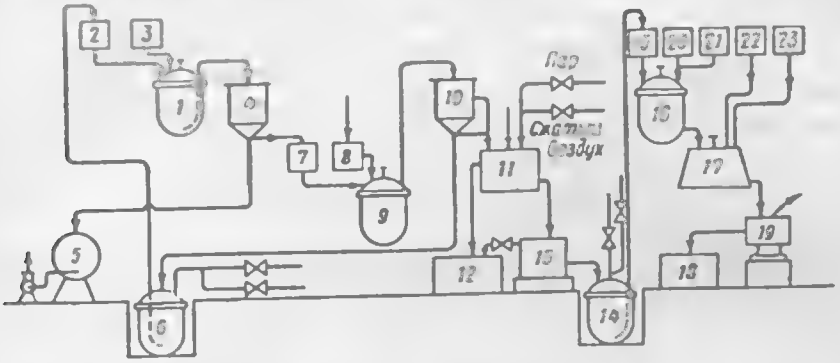
1—напорный бачок, *2*—хлоратор, *3*—обратительный холодильник, *4*—[illegible], *5*—конденсатор смешения, *6*—промежуточный сборник, *7*—[illegible]дильник, *8* и *12*—части ректификационных колонн, *9* и *10*—дефлегматоры, *10* и *14*—конденсаторы, *11* и *15*—кипятильники, *16* и *17*—вакуум сборники, *18* и *19*—абсорберы, *20*—монтежюсовская насадка, *21*—графитовый холодильник, *22*—сборник серной кислоты.

Реакционную массу из хлоратора *2* вместе с раствором, отбираемым из конденсатора *5*, направляют на разделение в двухколонный ректификационный агрегат непрерывного действия. Поступающая в ректификационную колонну *8* смесь содержит 64—65% бензола, 33,5—34% хлорбензола, около 1,5% полихлоридов и небольшое количество растворенных хлористого водорода и хлорного железа. На некоторых заводах реакционную массу перед ректификацией обрабатывают слабым раствором едкой щелочи для нейтрализации HCl и разрушения $FeCl_3$.

Температуру в кубовой части колонны *8* поддерживают в пределах 133—141°, в верхней части 75—88°. Дистиллят, отгоняемый из колонны, содержит 99,5% бензола и 0,5% хлорбензола. Из кубовой части колонны непрерывно вытекает хлорбензол сырец, содержащий 0,15—0,25% бензола и 3,5—4,5% полихлоридов. В колонне *12* из сырца отгоняют товарный хлорбензол. Получаемый хлорбензол содержит 0,3—1,1% полихлоридов и около 0,3% бензола. В смеси полихлоридов, вытекающей из куба колонны, содержание хлорбензола обычно не превышает 10%. Эта смесь может быть использована для получения тетра- и гексахлорбензола

Из хлористого водорода, образующегося при хлорировании, получают соляную кислоту. Для этого выходящий из конденсатора смешения *6* хлористый водород направляют в три последовательно соединенных колонных аппарата *18*, *19* и *20*, из которых первые два (по ходу газа) аппарата *18* и *19* служат абсорберами, в третьем аппарате *20* производится нейтрализация следов хлористого водорода. Абсорбер *18* орошается разбавленной соляной кислотой. Вытекающая из него концентрированная соляная кислота охлаждается до 20—30° в графитовом холодильнике *21*. Часть концентрированной соляной кислоты возвращают в абсорбер *18* для увеличения плотности орошения.

Отходящие газы из абсорбера *18* направляют во второй абсорбер *19* для поглощения остатков хлористого водорода; образующаяся разбавленная соляная кислота поступает на орошение абсорбера *18*. Для нейтрализации следов хлористого водорода газ направляют в колонну *20*, орошаемую 8%-ным водным раствором щелочи.



Фиг. 63. Схема получения динитрофенола из хлорбензола.

1—экстрактор, *2*, *3*, *7*, *8*, *15*, *20*, *21*, *22*, *23*—мерники, *4*, *10* и *13*—сепараторы, *5*—приемник, *6* и *14*—подъемники, *9*—нитратор, *11*—промывной чан, *12* и *18*—ловушки, *16*—окислитель, *17*—аппарат для разложения динитрофенолата натрия, *19*—центрифуга.

Динитрофеноловый цех. Получение динитрофенола из хлорбензола может быть осуществлено по схеме, показанной на фиг. 63.

В экстрактор *1*, представляющий собой чугунный котел с рубашкой, загружают из мерника *2* отработанную кислоту и охлаждают ее до 45°. Затем из мерника *3* постепенно приливают хлорбензол (1 часть на 2,5 части отработанной кислоты). Во время слива температуру регулируют таким образом, чтобы она не поднималась выше 55—60°. После слива и последующего перемешивания в течение 20 мин. содержимое экстрактора сжатым воздухом передавливают в сепаратор *4*. Целью операции является извлечение хлорбензолом из отработанной кислоты растворенного в ней динитрохлорбензола (около 2—5%) и использование остатков HNO_3 (1,5—2%).

Оставшуюся в сепараторе отработанную кислоту направляют в приемник *5* и оттуда на денитрацию, а использованный («болтанный») хлорбензол подают в мерник *7* на нитрование. Нитрование хлорбензола до динитрохлорбензола производят в одну стадию. Для этого в нитратор *9* из мерника *8* заливают нитросмесь состава 65—66% H_2SO_4, 28—29% HNO_3 и 5—6% H_2O.

Количество смеси берут из расчета 10% избытка HNO_3 против теоретического. Хлорбензол приливают к нитросмеси в течение трех часов при медленном подъеме температуры от 20 до 45°. По окончании слива нитромассу в течение часа нагревают до 105—110° и затем выдерживают при этой же температуре еще 30 мин. В конце операции температура затвердевания динитрохлорбензола должна быть не ниже 47°.

По окончании нитрования содержимое аппарата сжатым воздухом передавливают в сепаратор *10* (цилиндрический сосуд с коническим дном), и дают отстояться в течение трех часов. Отстоявшийся от отработанной кислоты динитрохлорбензол через кран с фонарем сливают в промывной чан *11*, а отработанную кислоту в подъемник *6*, откуда ее подают на экстракцию.

Промывной чан *11* имеет барботер, к которому подведены пар и сжатый воздух. В чан заливают воду, нагревают ее острым паром до 70° и приливают динитрохлорбензол (на 1 часть динитрохлорбензола 1,5 части воды). После перемешивания сжатым воздухом и отстаивания промывную воду спускают и наливают в чан свежую воду. Таких промывок делают четыре, пятая промывка — содовая (3%-ный раствор), а затем снова одна-две водные промывки (до остаточной кислотности продукта 0,02%).

Промывные воды идут в ловушку *12* а динитрохлорбензол в сепаратор *13* для более полного отделения от воды. Сепаратор *13* снабжен змеевиком для обогрева. Отстой производят при температуре 70—80°. После отстаивания от воды в течение часа продукт подъемником *14* подают на омыление. Омылитель *16* — железный котел с рубашкой или змеевиком для нагревания и пропеллерной мешалкой. В омылитель из мерников *20* и *21* подают подогретую до 75° воду и 25—30%-ный раствор щелочи. Едкого натра берут из расчета 85% избытка против теоретически необходимого, воды добавляют из расчета получения для омыления 7,5%-ного раствора NaOH.

Во время загрузки динитрохлорбензола из мерника *15* вследствие экзотермичности реакции омыления температура поднимается до 93—95°, затем массу подогревают до 100° и выдерживают до окончания омыления (20—30 мин.).

Конец омыления контролируют пробой на отсутствие динитрохлорбензола, которая производится следующим образом: 5 *мл* фенолята растворяют в 20 *мл* горячей воды и подкисляют 10%-ной серной кислотой до кислой реакции. Если на дне пробирки будут маслянные капли, то это укажет на присутствие динитрохлорбензола отсутствие маслянных капель указывает на конец омыления. Второй контрольной точкой является определение титрованием свободной щелочи, концентрация которой должна быть 0,4—0,8%.

Массу с температурой 100° для разложения динитрофенолята натрия спускают из омылителя в аппарат *17*, представляющий собой деревянный чан со змеевиком, свинцовым барботером и мешалкой. Предварительно из мерников *22* и *23* в аппарат загружают воду и отработанную кислоту от пикринового производства. Для разложения берут отработанную кислоту из расчета 8% избытка против теоретического, а количество воды—из расчета получения 10%-ного раствора серной кислоты. К приготовленному раствору серной кислоты в течение 25 мин при перемешивании загружают раствор динитрофенолята натрия (из омылителя). После загрузки дают 20-минутную выдержку при 75°. Контроль операции производят путем определения кислотности воды в бане, которая должна быть не ниже 0,3%.

По окончании выдержки содержимое аппарата охлаждают водой (через змеевик) до 35°. Дальнейшее охлаждение до 25—30° производят путем добавления в аппарат холодной воды.

По окончании операции массу из аппарата спускают на центрифугу *19*, работающую на малой скорости, промывают водой, после чего центрифугу переключают на большую скорость для лучшего отжима воды. Вода с центрифуги поступает в ловушки *18*. Динитрофенол с влажностью 10—13% подается на производство пикриновой кислоты.

Пикриновую кислоту получают нитрованием динитрофенола в обычном чугунном нитраторе периодического действия [215]. В нитратор загружают отработанную кислоту и 20%-ный олеум с таким расчетом, что-

бы получить 94—95%-ную серную кислоту (на 1 вес. ч. динитрофенола берут 2,5 вес. ч. среды) и затем вводят влажный динитрофенол. Содержимое аппарата нагревают до 30° и затем медленно в течение 3—3,5 час. приливают нитрующую смесь, поднимая температуру в конце слива до 55°. Кислотная нитрующая смесь имеет следующий состав: 71—72% H_2SO_4 и 28—29% HNO_3; ее дозируют из расчета 50% избытка азотной кислоты против теоретически необходимого. После прилива нитрующей смеси реакционную массу медленно, в течение 1—1,5 час., нагревают до 110—112° и при этой температуре выдерживают 1,5 часа. Затем в течение 2,5 час. охлаждают до 30° и передавливают сжатым воздухом в отстойную воронку. После отстоя часть отработанной кислоты сливают в приемник, а оставшуюся отработанную кислоту вместе с пикриновой кислотой подают на центрифугу или нутч-фильтр.

Дальнейшая обработка производится так же, как это описано в разделе «Производство пикриновой кислоты из фенола».

В Германии нитрование хлорбензола производится в две стадии в аппаратах периодического действия. Отработанную кислоту после получения динитрохлорбензола целиком используют для нитрования хлорбензола. После нитрования хлорбензола отработанная кислота экстрагируется последним и поступает на денитрацию и концентрацию. Расходные коэффициенты на одну тонну динитрофенола: 1,2 *т* динитрохлорбензола, 0,43 *т* едкого натра, 0,26 *т* серной кислоты.

Нитрование динитрофенола ведут в аппаратах периодического действия. В аппарат заливают 96—98%-ную серную кислоту и динитрофенол (модуль ванны 3 : 1), а затем постепенно при 45° прибавляют кислотную смесь состава: 51% H_2SO_4 и 49% HNO_3. По окончании нитрования реакционную массу разбавляют водой и отделяют на нутч-фильтре пикриновую кислоту от разбавленной отработанной кислоты. Далее пикриновую кислоту промывают водой и сушат на стеллажной сушилке. Разбавленная отработанная кислота для извлечения из нее пикриновой кислоты экстрагируется хлорбензолом и идет на денитрацию. Хлорбензол, использованный для экстракции, обрабатывают раствором соды для удаления из него пикриновой кислоты в виде пикрата натрия.

Расходные коэффициенты на одну тонну пикриновой кислоты: динитрохлорбензола — 0,86 *т*; серной кислоты — 2,85 *т*; азотной кислоты — 0,36 *т* и хлорбензола 0,05 *т*.

§ 4. Эфиры нитрофенола

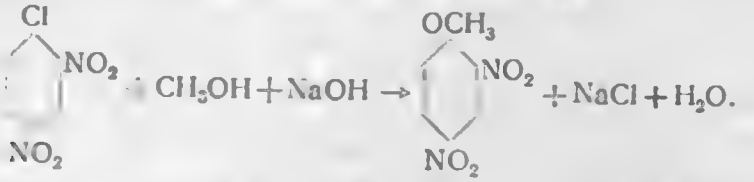
Целесообразность применения эфиров, в частности, ди- и тринитроанизола и фенетола диктуется возможностью использования их для приготовления аммонийно-селитренных взрывчатых веществ. Ди- и тринитрофенолы для этой цели непригодны, так как они взаимодействуют с селитрой, выделяя при этом азотную кислоту. Эфиры ди- и тринитрофенолов являются менее чувствительными, но и менее мощными взрывчатыми веществами, чем соответствующие нитрофенолы. Подобно эфирам, они способны гидролизоваться (даже при действии воды), образуя соответствующие фенолы и спирт. Гидролиз происходит тем легче, чем больше нитрогрупп содержит нитроэфир.

Наибольший интерес из нитропроизводных эфиров фенола имеет динитроанизол $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, производство которого в Германии составляло в 1944 *г* 300 *т* в месяц.

Динитроанизол представляет собой кристаллическое вещество и существует в двух модификациях, из которых одна имеет температуру затвердевания 86,9°, а другая 95°. Теплота образования его 46,42 *ккал/моль* [216]. Динитроанизол плохо растворяется в воде, лучше в спирте и эфире и очень хорошо в ацетоне и бензоле. Взрывчатые характеристики динитроанизола следующие: объем газообразных продук-

тов взрыва 726 *л/кг*, скорость детонации 5620 *м/сек*, фугасность 245 *мл*.

Получают динитроанизол обработкой динитрохлорбензола в присутствии метилового спирта едким натром по уравнению.



К смеси динитрохлорбензола и метилового спирта при 18—20° приливают раствор NaOH, температура при этом поднимается до 45°. После охлаждения динитроанизол отфильтровывают, промывают и сушат. Выход его составляет примерно 94% от теоретического.

Описан также способ непосредственного нитрования анизола [217].

Динитроанизол применяется в качестве одного из компонентов при изготовлении порохов на нелетучем растворителе.

Тринитроанизол — 2, 4, 6-тринитроанизол $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3$ представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 68,4°. Он обладает несколько большей бризантностью, чем тротил, но меньшей, чем пикриновая кислота. Объем газообразных продуктов взрыва 740 *л/кг*, фугасность 314 *мл*.

В Японии во время второй мировой войны тринитроанизол изготовлялся в довольно значительных количествах. Применяли его в смесях с гексогеном (60% тринитроанизола, 40% гексогена) и с гексилом (60% тринитроанизола, 23% гексила и 16% алюминия). Смесь 70% тринитроанизола и 30% алюминия применялась в морских зажигательных снарядах [188].

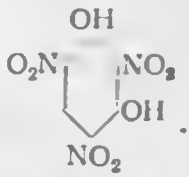
2, 4, 6-Тринитрофенетол $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$ представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 81°. Бризантность тринитрофенетола меньше, чем у тротила.

Получают тринитроанизол и тринитрофенетол нитрованием соответствующих динитропроизводных, которые в свою очередь получаются из динитрохлорбензола и соответствующего спирта в присутствии едкого натра [218].

Значительным преимуществом этих эфиров перед пикриновой кислотой является их нейтральность, благодаря чему их можно использовать в смеси с аммонийной селитрой. Однако, как указывает А. Г. Горст [219], применение таких смесей во время первой мировой войны показало, что в присутствии влаги эфиры гидролизуются, превращаясь в пикриновую кислоту и спирт.

§ 5. Тринитрорезорцин [208, 220]

Тринитрорезорцин впервые был получен в 1808 г. Шевреолем. В 1846 г. Боттгер и Виль, вновь получившие это вещество, назвали его стифниновой кислотой. В 1871 г. Штенхузом и Шредером было показано, что стифниновая кислота является продуктом нитрования резорцина и имеет формулу



Тринитрорезорцин применяется для получения тринитрорезорцината свинца (ТНРС), являющегося инициирующим взрывчатым веществом

Тринитрорезорцин (2, 4, 6 тринитро 1,3 диоксибензол) представляет собой светло-желтые кристаллы гексагональной системы. Его удельный вес 1,83, температура плавления 180°. Продукт слабо растворим в воде: при 14° растворяется 0,65%, при 62°—1,1%. Растворимость в различных растворителях показана в табл. 71.

Таблица 71

Растворитель	Растворимость (в 100 г растворителя) тринитрорезорцина в г при температуре в °С				
	0	5	10	17	68
Спирт	5,10	—	—	6,22	14,65
Бензол	—	4,5	—	—	47
Толуол	—	—	5,1	—	—
Ацетон	—	—	—	313,1	—

Водный раствор тринитрорезорцина окрашен в ярко-желтый цвет, по видимому, вследствие ди социации его на ионы.

Тринитрорезорцин—довольно сильная кислота и по своим свойствам сходен с тринитрофенолом. Являясь двухосновной кислотой, он может образовывать средние и кислые соли. Средние соли его так же стойки как соли тринитрофенола. Концентрированный водный раствор тринитрорезорцина растворяет же его и цинк с выделением водорода, особенно легко протекает реакция при нагревании. На медь, серебро, свинец, олово и кадмий он не действует. Карбонаты разлагаются тринитрорезорцином с выделением углекислоты.

Азотная и соляная кислоты (разбавленные и концентрированные) с тринитрорезорцином даже при кипячении не взаимодействуют, а лишь растворяют его, царская же водка окисляет его до щавелевой кислоты и других продуктов. Тринитрорезорцин—несколько более мощное взрывчатое вещество, чем пикриновая кислота [221]. Зажженный тринитрорезорцин горит ярким пламенем, но без взрыва; от капсюля-детонатора он взрывается.

Получение тринитрорезорцина. Исходными продуктами для получения тринитрорезорцина является резорцин, азотная кислота, а также серная или уксусная кислоты.

Резорцин (мета-диоксибензол) $C_6H_4(OH)_2$ представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Удельный вес 1,272, температура плавления 110,7° и температура кипения 276,5°.

Растворимость резорцина в различных растворителях показана в табл. 72.

Таблица 72

Растворитель	Растворимость (в 100 г растворителя) резорцина в г при температуре в °С				
	0	12	15	24	30
Вода	86,4	147	—	—	228
90%-ный спирт	—	—	127	—	—
Бензол	—	—	—	2	—

В хлороформе и сероуглероде резорцин практически нерастворим. В присутствии аммиака он приобретает красную окраску, а в аммиачном растворе нитрата серебра

восстанавливает серебро. С водными растворами хлорного железа резорцин дает синее окрашивание. При действии хлора или брома на водные растворы резорцина образуется трихлор- или трибромрезорцин. На этом основано количественное определение его. К водному раствору резорцина приливают титрованный раствор бромной воды (получается трибромрезорцин) и определяют избыток брома обратным оттитрованием иодом и гипосульфитом.

Резорцин не дает осадка с ацетатом свинца, в то время как его изомер—пирокатехин образует осадок.

Получают резорцин из бензола через дисульфобензол. Резорцин-сырец очищают путем перегонки в вакууме. В зависимости от качества очистки технический продукт может содержать в виде примесей гомологи и изомеры фенол, пирокатехин, гидрохинон, флороглюцин, диоксирезорцин. Наряду с ними встречаются оксирезорцин, органические кислоты (салициловая, фталевая), смолы и нерастворимые в воде примеси. Недостаточно очищенный резорцин имеет коричневую окраску и запах фенола. Даже после тщательной очистки возгонкой, дистилляцией с водяным паром и кристаллизацией технический резорцин все же может содержать фенол и пирокатехин.

При нитровании технического резорцина особенно нежелательны примеси смолистых веществ, вызывающие вспенивание нитромассы (вследствие окисления) и снижающие качество нитропродукта. Поэтому к резорцину предъявляются специальные технические требования, согласно которым температура плавления его должна быть в пределах 109—111°, содержание резорцина не менее 99%, пирокатехина не более 0,3%, фенола и других бромирующихся веществ не более 0,1%.

Нитрование резорцина, так же как и фенола, может быть проведено лишь при низкой температуре (0—5°) и слабой серно-азотной кислотной смесью или азотной кислотой. Однако и при соблюдении этих условий выход нитропродукта мал вследствие окисления.

Значительно меньшие потери резорцина вследствие окисления имеют место в случае нитрования его диацетилпроизводного. Для этого тонкоизмельченный резорцин растворяют в ледяной уксусной кислоте или в хлорангидриде уксусной кислоты; в результате реакции образуется раствор диацетилрезорцина, который при тщательном перемешивании и охлаждении приливают к концентрированной азотной кислоте, взятой в трехкратном количестве против теоретически необходимого. После слива реагирующую смесь оставляют стоять три-четыре часа, продолжая перемешивание и время от времени подогревая до начала выделения пузырьков. По окончании выдержки массу выливают в пятикратное количество купоросного масла при охлаждении и перемешивании и нагревают до 60° в течение двух часов. Получившуюся красно-бурую массу выливают в большое количество воды, где и выделяются светло-желтые кристаллы тринитрорезорцина. Выход продукта составляет примерно 70% от теоретического.

В настоящее время тринитрорезорцин получают через резорцинсульфокислоту с последующим нитрованием полученного продукта. Выход достигает 84% от теоретического. Технологический процесс во многом сходен с получением пикриновой кислоты и состоит в следующем.

Резорцин тонко измельчают в железных барабанах с чугунными шарами или на специальных мельницах. В сульфуратор из мерника заливают купоросное масло и при работающей мешалке порциями присыпают резорцин. Серной кислоты необходимо брать пятикратное весовое количество против теоретического расчета для образования дисульфорезорцина. Сульфирование проводят при температуре 35° и в конце процесса получают фиолетово-красный прозрачный раствор дисульфорезорцина в серной кислоте. Для полного завершения реакции сульфомассу выдерживают 1—1,5 часа при 60—70°, после чего раствор дисульфорезорцина охлаждают до 30° и приступают к нитрованию.

Для этого к раствору дисульфорезорцина в серной кислоте постепенно приливают кислотную смесь, повышая температуру до 37°. В конце слива начинается образование кристаллов тринитрорезорцина, вследствие чего вязкость массы увеличивается, а выделение окислов азота вы-

зывает образование пены. Недостаточное перемешивание, затрудненное вспениванием, может быть причиной местных перегревов и температурных скачков. Поэтому на данной стадии процесса необходимо особенно тщательное перемешивание, для облегчения которого на мешалке устанавливают пеноразбиватель. В случае внезапного скачка температуры нитромассу необходимо спустить в аварийный чан. В конце слива температуру поднимают до 50° и затем дают часовую выдержку при 60—65°. Конец выдержки определяется по окраске кристаллов, которые должны иметь цвет от оранжевого до желтого. Затем нитромассу охлаждают до 25—35° и спускают в бак-разбавитель, наполненный водой. Эта операция сопровождается вспениванием и повышением температуры, поэтому ее необходимо производить постепенно, чтобы избежать резкого выделения окислов азота и скачков температуры.

При разбавлении тринитрорезорцин выпадает в осадок, так как растворимость его в воде меньше, чем в отработанной кислоте. Кристаллы отжимают на вакуум-воронке от отработанной кислоты и промывают водой сначала теплой (50°), а затем холодной (20°).

В случае использования резорцина низкого сорта тринитрорезорцин очищают путем обработки бикарбонатом натрия.

$$C_6H(NO_2)_3(OH)_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow C_6H(NO_2)_3(ONa)_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Одновременно с этой реакцией происходит и нейтрализация серной кислоты до Na_2SO_4. Дальнейшая обработка полученного раствора азотной кислотой приводит к выделению чистого тринитрорезорцина. При очистке около 5% продукта теряется. Очистку производят следующим образом.

Тринитрорезорцин смешивают с 3—4-кратным по весу количеством воды и в эту смесь при 85—90° тонкой струей приливают 12,5%-ный раствор бикарбоната натрия, взятого с небольшим избытком против теоретического расчета. Полученный примерно 15%-ный раствор тринитрорезорцина натрия охлаждают до 40—45° и обрабатывают крепкой азотной кислотой. Осажденный тринитрорезорцин вновь отфильтровывают и промывают водой. Выход продукта составляет около 78% от теоретического. После очистки его сушат в сушилке стеллажного типа при температуре 50—60° в течение 36 час.

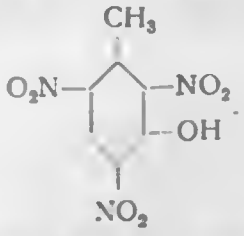
Технический продукт обычно содержит изомеры, моно- и ди-нитрорезорцин, а также некоторое количество H_2SO_4. Тринитрорезорцин, применяемый для получения тринитрорезорцината свинца, должен удовлетворять следующим требованиям: температура плавления не ниже 174°, содержание не растворимых в воде примесей не более 0,5%, золы не более 1% и H_2SO_4 не более 0,2%.

§ 6. Тринитрокрезол и другие нитропроизводные крезола

Тринитрокрезол можно рассматривать лишь как вспомогательное взрывчатое вещество, полученное на дополнительном сырье — крезоле. Особенных преимуществ у этого взрывчатого вещества по сравнению с пикриновой кислотой нет, если не считать меньшую растворимость его в воде и меньшую реакционную способность. По взрывчатым характеристикам он равен тротилу.

Исходное сырье — крезол в сыром виде мало пригодно для нитрования, так как состоит из смеси изомеров мета-, орто- и пара-, из которых только мета-крезол дает тринитропроизводное.

Тринитро-мета-крезол представляет собой кристаллическое вещество светло желтого цвета с температурой плавления 109,5°. Его формула



Прессованием и заливкой можно получить тринитро-мета-крезол плотностью 1,64. Он растворяется в воде труднее, чем пикриновая кислота. Так, 100 вес. ч. воды растворяют (в вес. ч.)

при 6°	0,15
при 25°	0,20
при 100°	1,83

Тринитро-мета крезол легко растворяется в спирте, эфире, бензоле и ацетоне. Химические свойства его подобны свойствам пикриновой кислоты. С металлами и их окислами он образует соли, называемые крезилатами. Крезилаты несколько менее чувствительны к удару и нагреванию чем соответствующие пикраты. Так же как и пикраты, наиболее чувствительны соли тяжелых металлов, самая же чувствительная из них свинцовая соль.

Тринитрокрезол вещество вполне стойкое, он начинает разлагаться около 200°. Температура вспышки его 275°. Он несколько менее чувствителен к удару, чем пикриновая кислота, и уступает ей по фугасному и бризантному действию; расширение в бомбе Трауцля 290 *мл*, бризантность по Каста 4,2 *мм*, скорость детонации 6850 *м/сек*, объем газообразных продуктов взрыва 675 *л/кг*, теплота взрыва 912 *ккал/кг*.

Тринитрокрезол в самостоятельном виде не применяется. Во Франции его использовали в виде сплавов с пикриновой кислотой. Наиболее часто употребляли сплав, состоящий из 60% тринитрокрезола и 40% пикриновой кислоты, под названием крезолит. Ценным свойством этого сплава является меньшая, чем у пикриновой кислоты чувствительность, низкая температура плавления (75—80°) и пластичность при 65—70°, что позволяет легко получать плотный заряд (Δ=1,65). В Австрии применялась аммонийная соль тринитрокрезола, которая особой ценности как взрывчатое вещество не представляет.

Получение тринитрокрезола. Исходным материалом для получения тринитрокрезола служит мета крезол, который получается из среднего масла каменноугольной смолы, в смеси с орто- и пара-крезолами. Технический каменноугольный крезол имеет примерно следующий состав: 40% орто-, 35% мета- и 25% пара-изомера. Свойства изомеров крезола показаны в табл. 73.

Таблица 73

Изомер крезола	Температура кипения °С	Температура плавления °С
Орто-	190,8	30
Мета-	202,8	3—4
Пара-	202,0	36

Мета крезол при нитровании дает 2, 4, 6-тринитро-мета-крезол с выходом около 80%. Орто- и пара-крезолы в условиях нитрования мета-изомера полностью окисляются с образованием щавелевой кислоты. Нитрование их при низкой температуре позволяет получить тринитропроизводные, кото

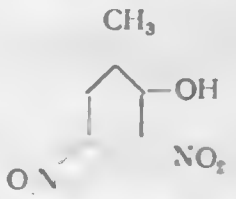
рые, однако, настолько нестойки, что разлагаются даже при обработке холодной водой Поэтому, прежде чем использовать технический крезол на нитрование, его подвергают разгонке, при которой отделяется орто-изомер, а пара и мета изомеры остаются в смеси, как имеющие близкие точки кипения Выделенный так называемый технический мета-крезол содержит около 40% пара-крезола

Дальнейшее разделение этих изомеров может быть достигнуто обработкой технического мета крезола олеумом При этом пара крезол дает кристаллическое сульфосоединение, слаборастворимое в кислоте, а мета крезол сульфосоединение хорошо растворимое в кислоте Кристаллы сульфосоединения пара-крезола отфильтровывают, а раствор сульфосоединения мета крезола в серной кислоте подвергают нитрованию, получая тринитро-мета-крезол

И сульфопроизводного пара-крезола можно нитрованием получить динитропроизводное или же обработкой острым паром выделить исходный пара крезол Однако более экономичным является использование на нитрование технического мета крезола без выделения из него пара изомера

Технологический процесс получения тринитрокрезола сходен с технологическим процессом получения пикриновой кислоты из фенола Выход тринитрокрезола получается около 50% от теоретического Столь малый выход объясняется окислением пара крезола

В последние годы значительный интерес приобрел 3 5 динитро орто крезол



как продукт, обладающий значительной гербицидной активностью Этот продукт может быть получен через дисульфопроизводное орто-крезола, например, насыщением его водного раствора окислами азота [222]

Недавно был опубликован патент [223] на непрерывный способ получения динитро орто-крезола, согласно которому 129 *кг* орто крезола и 34 *кг* 70% ной азотной кислоты пропускают в течение часа через калиброванное сопло в охлаждаемую водой металлическую трубу длиной 1 *м* и диаметром 33 *мм* Выход динитро орто крезола составляет 80% от теоретического

Глава шестая

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ ЖИРНОГО РЯДА

А. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Нитросоединения жирного ряда (нитропарафины, нитроалканы) в последние 10 15 лет находят широкое применение в качестве компонентов реактивного топлива Благодаря высокой реакционной способности они могут применяться как исходные вещества для получения ряда ценных химических продуктов кислот, аминов, нитроспиртов и др , а также для синтеза мощных взрывчатых веществ Проблема получения и использования нитросоединений жирного ряда для указанных целей очень важна также и потому, что они имеют дешевую и широкую сырьевую базу, так как парафины являются основной частью нефти, промышленного и природного газа

Нитроалканы были получены в 1872 г. В. Мейером действием азотистокислого серебра на иодистые алкилы:

$$C_nH_{(2n+1)}J + AgNO_2 \rightarrow C_nH_{(2n+1)}NO_2 + AgJ.$$

Позже эта реакция стала осуществляться действием азотистокислых солей других металлов на сложные эфиры серной кислоты, например:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>SO_2 + KNO_2 \rightarrow CH_3-NO_2 + CH_3OSO_2OK.$$

В продуктах реакции наряду с нитросоединениями присутствуют эфиры азотистой кислоты (например, CH_3ONO), последние вследствие более низкой температуры кипения легко отделяются от основного продукта отгонкой.

Образование нитросоединений в результате действия солей азотистой кислоты, имеющих трехвалентный атом азота, объясняется тем, что наряду с реакцией обмена приводящей к образованию эфиров азотистой кислоты, идет также реакция присоединения галоидного алкила, а затем отщепления галоидной соли:

$$Ag[O-N=O] + CH_3-J \rightarrow \left[Ag-O-N\begin{matrix}O\\CH_3\end{matrix}\right]J \rightarrow$$

$$\rightarrow AgJ + O-N\begin{matrix}O\\CH_3\end{matrix} \quad \left(\text{или } O\leftarrow N\begin{matrix}O\\CH_3\end{matrix}\right).$$

Получение нитроалканов через $AgNO_2$ имеет только лабораторное значение. Проведение этой реакции в среде диметилсульфоксида или диметилформамида, содержащего мочевину, позволяет использовать $NaNO_2$ вместо $AgNO_2$. При этом выход первичных и вторичных нитроалканов достигает 60% [1, 2].

Через 20 лет, в 1892 г., М. И. Коновалов получил нитропарафины непосредственным действием азотной кислоты (10—15%-ной концентрации) на жидкие предельные углеводороды: пентан, гексан и др. при температуре порядка 115—150°. Значительно позднее А. И. Титов, исследуя эту реакцию, показал [3], что активным химическим агентом в ней является радикалоподобная молекула мономера двуокиси азота NO_2, возникающая и регенерирующаяся из азотной кислоты.

Взаимодействие мономера двуокиси азота с парафиновыми углеводородами приводит к возникновению радикалов

$$R:H + \cdot NO_2 \rightarrow R\cdot + HNO_2,$$

крайне быстро соединяющихся со следующей молекулой мономера двуокиси азота

$$R\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow R-NO_2.$$

Одновременно происходит регенерация $\cdot NO_2$

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow H_2O + 2\cdot NO_2.$$

В качестве побочных продуктов возможно также образование эфиров азотистой кислоты:

$$\cdot NO_2 \rightarrow \cdot O-NO;$$

$$R\cdot + \cdot O-NO \rightarrow R-ONO.$$

Последние вступают в ряд реакций, имеющих обратимый характер, например, подвергаются гидролизу

$$R-ONO+H_2O \rightleftarrows ROH+HONO$$

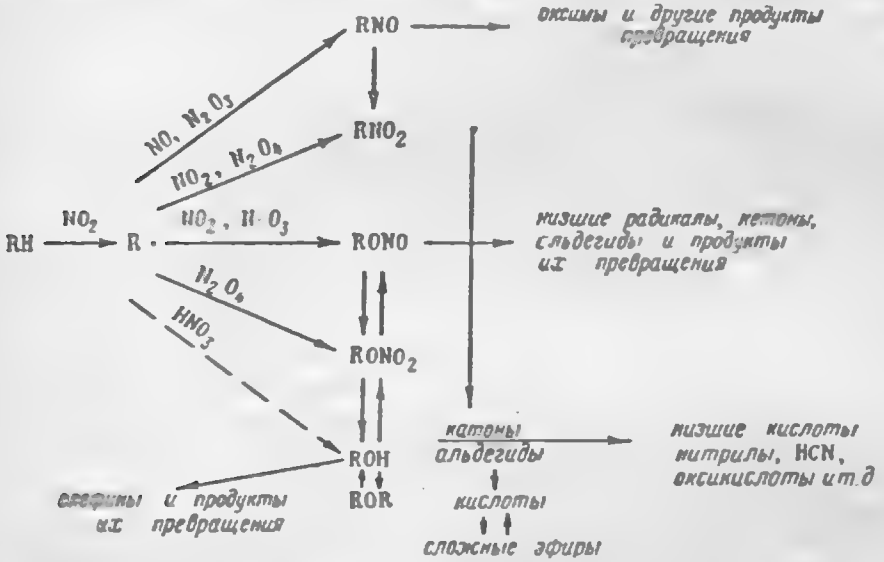
и другим превращениям.

Следует отметить, что легкость замещения нитрогруппой повышается при переходе от первичного водорода (в группе $-CH_3$) к вторичному (в группе $-CH_2$); наиболее легко замещается третичный водород (в группе $\equiv CH$).

При действии азотной кислоты на парафиновые углеводороды одновременно с продуктом нитрования в значительном количестве образуются продукты окисления [4]. Выход последних нередко превосходит выход нитросоединений, особенно если процесс ведут при высокой температуре, так как температурный коэффициент реакции окисления больше, чем реакции нитрования.

Предложено для нитрования парафиновых углеводородов использовать вместо азотной кислоты двуокись азота. Процесс проводят в жидкой фазе при 150—200° под давлением 20 *атм* [5, 6].

Пути образования продуктов окисления при нитровании парафиновых углеводородов А. И. Титов выражает следующей схемой [3]:



Нитрование парафиновых углеводородов в жидкой фазе затруднено тем, что углеводороды и азотная кислота взаимно нерастворимы, вместе с тем получающийся нитропродукт частично растворим в азотной кислоте, вследствие чего он подвергается дальнейшему нитрованию и окислению.

В 1936—1937 гг. появились работы по нитрованию пентанов и бутанов в газовой фазе азотной кислотой удельного веса 1,5. По данным Бахмана [7, 8, 9], этот процесс лучше идет в присутствии галогенов или кислорода, которые способствуют образованию низкомолекулярных нитропарафинов. Механизм действия этих добавок состоит в образовании свободных радикалов углеводородов, возникающих через взаимодействие углеводорода с галогеном или кислородом. Кроме того, галогены связывают окись азота, препятствующую нитрованию.

В парообразной фазе реагенты смешиваются в любых пропорциях. Сущность процесса заключается в том, что пары углеводорода пропускают через змеевиковый реактор, куда одновременно поступает горячая концентрированная азотная кислота. После змеевикового реактора смесь

паров углеводорода и азотной кислоты проходит через реакционный аппарат, в котором поддерживается температура 400—450°. При этом в реакции участвуют свободные радикалы, которые образуются при высокой температуре [9]. Таким образом, вначале идет процесс распада парафиновых углеводородов на свободные радикалы: $R—R \rightarrow 2R^{\cdot}$, а затем последующее соединение их с продуктами разложения азотной кислоты: NO, NO_2, H_2O в нитрозо-, нитро- и оксипарафины.

При температуре 400—450° из высших парафиновых углеводородов получаются производные низших углеводородов. Если же процесс вести при температуре ниже 350°, то крекинга парафинов не происходит, а образуются продукты нитрования и окисления углеводородов, взятых на нитрование.

Для промышленности взрывчатых веществ интерес представляют лишь нитропроизводные низших парафиновых углеводородов: нитрометан, нитроэтан. Последние могут быть получены парафазным нитрованием при 400—450° из высших парафиновых углеводородов, являющихся основной составной частью нефти [10, 11]. Важное значение с точки зрения безопасности процесса имеет соотношение компонентов. При соотношении HNO_3 и углеводорода 8 : 1 получается стехиометрическое соотношение горючего и окислителя, представляющее собой взрывчатую смесь. Поэтому работают со смесями, содержащими избыток углеводорода (от 2,5 до 10 вес. ч. его на 1 вес. ч. HNO_3). Это одновременно способствует увеличению выхода продуктов нитрования.

При парофазном нитровании на окислительные процессы расходуется более 60% HNO_3, которая восстанавливается до окислов азота. Окислы азота направляют в абсорберы для регенерации азотной кислоты. Это существенно снижает абсолютные потери последней и величина их определяется лишь герметичностью аппаратуры.

Образующиеся нитропарафины следует немедленно выводить из зоны высокой температуры и охлаждать, чтобы предотвратить их разложение. Температура и время контакта углеводородов с HNO_3 взаимозависимы. Чем выше температура, тем меньше должно быть время контакта. Например, для пентана при температуре 450° время контакта достаточно 0,22 сек., при 398°— 1,0 сек., при 366°— 2,9 сек., а при 248°— 852 сек.

Оптимальная температура для различных углеводородов различна и определяется их прочностью. Чем труднее поддается углеводород крекингу, тем выше должна быть температура парофазного нитрования. Так, например, оптимальная температура нитрования метана составляет 550—600°, этана — 500—550°, пропана — 410—450°, бутана — 380—410°.

Оптимальная температура падает с увеличением молекулярного веса углеводорода и при разветвлении углеродной цепочки. Углеводороды с большим молекулярным весом, а при равном молекулярном весе — изомерные, легче крекируются. Давление, не влияя на характер парофазного нитрования, оказывает большое влияние на скорость его протекания, так как при увеличении давления увеличивается объемная концентрация компонентов. Это позволяет снижать температуру и время контакта. Обычно нитрование ведут при 7—10 *атм*. Имеются установки, работающие и при атмосферном давлении.

Установки, работающие под давлением, более компактны, реакция осуществляется при более низкой температуре, однако в этом случае необходима абсолютная герметичность аппаратуры [5, 10].

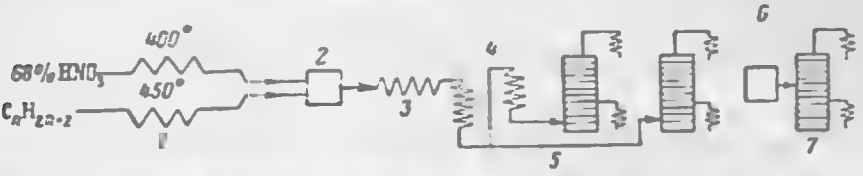
Железные стенки аппаратов являются отрицательным катализатором парофазного нитрования и резко снижают выход нитропарафинов. Введение в аппараты KNO_3 или $NaNO_3$ позволяет несколько ослабить этот эффект [9].

В США парофазное нитрование ведут в реакторах, выполненных из хромоникелевой стали. Дозировка и подача компонентов производятся

автоматически. Предварительный нагрев их осуществляют путем пропускания через теплообменники или трубчатые печи. Время пребывания смеси в реакторе регулируется скоростью подачи компонентов.

Смесь из реактора поступает в холодильник. Расстояние между реактором и холодильником должно быть минимальным, чтобы обеспечить быстрое охлаждение нитропарафинов и предотвратить их разложение. Охлаждение производят ступенчато — в одном холодильнике конденсируются высококипящие фракции, а в другом — низкокипящие. Эти фракции поступают на предварительную разгонку, затем каждая фракция подвергается химической очистке и вновь разгоняется на ректификационной установке.

На фиг. 64 показана принципиальная схема установки парофазного нитрования.



Фиг. 64. Схема установки парофазного нитрования жирных углеводородов.

1—нагреватель, *2*—смеситель, *3*—реактор, *4*—холодильники, *5*—предварительная разгонка, *6*—химическая очистка, *7*—разгонка.

В некоторых установках азотную кислоту не нагревают до высокой температуры (порядка 250—400°), а лишь испаряют. Это предотвращает ее глубокий распад при высокой температуре до NO и O_2.

Известен также ряд косвенных методов получения нитропарафинов [12, 13, 14].

1) окислением аминов по схеме

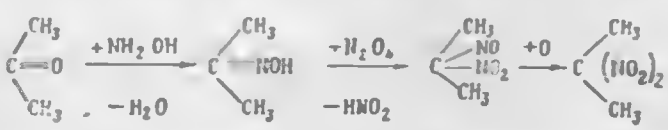
$$2RCH_2NH_2 \xrightarrow{O_2} 2RCH_2NHOH \xrightarrow[-H_2O]{O_2} 2RCH{=}NOH \xrightarrow{O_2} 2RCH_2NO_2.$$

Выход нитропарафинов составляет 30—50%. Нитросоединения образуются при окислении лишь первичных аминов. Вторичные и третичные амины при окислении не дают нитропроизводных. Взаимодействие олефинов с четырехокисью азота протекает по схеме:

$$2(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + 2N_2O_4 \begin{cases} \nearrow (CH_3)_2C(NO_2) - C(NO_2)(CH_3)_2 \\ \searrow (CH_3)_2C(ONO) - C(NO_2)(CH_3)_2 \end{cases}.$$

Содержание динитросоединения в смеси 30—50%, остальное составляет нитроалкилнитрит. Последний склонен к самопроизвольному разложению, что обусловливает нестойкость полученной реакционной смеси;

2) взаимодействием кетонов с эфирами азотной кислоты [15] или с гидроксиламином с последующим действием на полученный оксим окислов азота и окислителя (хромовой смеси или азотной кислоты) по схеме



Выход динитросоединения составляет 25—36%;

3) окислением перманганатом третичных карбинаминов получаются третичные нитросоединения с выходом 70—80% [16].

Свойства нитропарафинов [17]. Мононитропарафины представляют собой бесцветные жидкие или твердые вещества.

В табл. 74 показаны физические свойства мононитропарафинов, откуда видно, что с увеличением молекулярного веса мононитропарафинов температура кипения их увеличивается, а удельный вес уменьшается.

Мононитропарафины плохо растворимы в воде; так, в 100 *мл* воды при 100° растворяется 10,5 *мл* нитрометана. Растворимость остальных

Таблица 74

Название соединения	Формула	Температура кипения °С	Удельный вес при 15°	Показатель преломления
Нитрометан	$CH_3—NO_2$	101,2	1,132	1,3935 (при 20°)
Нитроэтан	$CH_3—CH_2—NO_2$	114,0	1,047	1,3901 (при 24°)
1-Нитропропан	$CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$	131,6	1,008	1,4003 (при 24°)
2-Нитропропан	$CH_3—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	120,8	1,024	—
1-Нитробутан	$CH_3—(CH_2)_2CH_2NO_2$	152,9	—	—
2-Нитробутан	$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	137,6	0,988	—
1-Нитро-2-метилпропан	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—NO_2$	137—140	—	—
2-Нитро-2-метилпропан	$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}—NO_2$	126,5	—	—
1-Нитропентан	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2—NO_2$	172—173	0,948	1,4218 (при 20°)
1-Нитрогексан	$CH_3—(CH_2)_4—CH_2—NO_2$	193—194	0,949	—

членов гомологического ряда снижается вместе с ростом молекулярного веса. Моноинтропарафины хорошо растворимы в бензоле, толуоле, ксилоле, спирте, ацетоне, карбоновых кислотах Низшие нитропарафины сами являются растворителями многих органических веществ

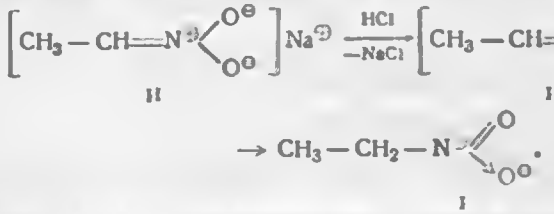
Динитропарафины бесцветные, в большинстве случаев кристаллические вещества, не растворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях.

В первичных и вторичных нитросоединениях водород, стоящий возле углерода, связанного с нитрогруппой, является подвижным, благодаря чему эти нитросоединения способны к ряду характерных для них реакций Они взаимодействуют с водными растворами едких щелочей, образуя растворимые в воде соединения, обладающие свойствами нейтральных солей. Эти вещества представляют собой соли изонитросоединений являющихся сильными кислотами.

Взаимодействие нитросоединений со щелочами протекает по следующей схеме:

$$\underset{\text{I}}{CH_3—\underset{\displaystyle H+OH^{\ominus}}{\underset{\vert}{CH}}—N^{\oplus}\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O^{\ominus}\end{matrix}} + Na \rightarrow \left[\underset{\text{II}}{CH_3—CH=N\!\!<\!\!\begin{matrix}O^{\ominus}\\O^{\ominus}\end{matrix}}\right]Na^{\oplus} + H_2O.$$

Изомеризация нейтральных нитросоединений в кислые изонитросоединения подтверждается тем, что при действии сильной кислоты на соль изонитросоединения (II) не растворимое в воде нитросоединение (I) получается не сразу; сначала выделяется хорошо растворимое в воде изонитросоединение (III), лишь постепенно превращающееся в нитросоединение (I):



II III

I

Простейшие изонитросоединения не удалось выделить в чистом виде так как их превращение в истинные нитросоединения происходит очень быстро.

Действием галогенов на щелочные растворы нитросоединений можно заместить во вторичных нитросоединениях один, а в первичных нитросоединениях один или два атома водорода атомами галоида и получить таким образом соединения:

$$R-CHBr-NO_2;\quad R-CBr_2-NO_2;\quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CBr-NO_2.$$

Характерной реакцией, позволяющей различать первичные, вторичные и третичные нитросоединения, является реакция взаимодействия с азотистой кислотой:

а) первичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой с образованием так называемых нитроловых кислот:

$$R\cdot CH_2-NO_2+ON-OH \rightarrow R-C\begin{matrix} =NOH \\ -NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Щелочные соли нитроловых кислот окрашены в ярко-красный цвет;

б) вторичные нитросоединения с азотистой кислотой образуют так называемые псевдонитролы:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-NO_2+HO-NO \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix} -NO \\ -NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Эти вещества в кристаллическом состоянии бесцветны, но в расплавленном состоянии и в растворах (в эфире, хлороформе и др.) обладают интенсивной бирюзовой окраской;

в) третичные нитросоединения не реагируют с азотистой кислотой.

При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:

$$CH_3-NO_2+6H \rightarrow CH_3-NH_2+2H_2O.$$

Эта реакция доказывает, что в нитросоединениях атом азота непосредственно связан с атомом углерода. Напротив, при восстановлении изомерных нитросоединений эфиров азотистой кислоты, в которых алкил связан с кислородом, получается спирт и аммиак или гидроксиламин:

$$CH_3-O-N=O+4H \rightarrow CH_3OH+NH_2OH.$$

Продуктами восстановления нитросоединений в щелочной среде являются альдоксимы и кетоксимы. Вероятно, в этих случаях восстанавливаются изонитросоединения:

$$R\cdot CH-NO-OH+2H \rightarrow R-CH=N-OH+H_2O.$$

Оксимы в условиях восстановления оловом и соляной кислотой могут гидролизоваться, распадаясь на гидроксиламин и альдегиды или кетоны.

Первичные и вторичные нитросоединения под действием щелочей вступают в реакции конденсации с альдегидами, давая нитроспирт [18], например:

$$R-CH=O+CH_3-NO_2 \rightarrow R-CH(OH)-CH_2-NO_2.$$

При известных условиях (действии кислот) получившийся нитроспирт может превращаться в нитроолефин;

$$R-CH=CHNO_2.$$

Первичные нитропарафины конденсируются легче, чем вторичные.

Б. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НИТРОПАРАФИНОВ

§ 1. Нитрометан

Нитрометан CH_3NO_2 нашел в последнее время применение в ряде стран в качестве компонента ракетного топлива и как добавка к дизельному топливу. Предложен как растворитель для нитратов целлюлозы и как взрывчатое вещество для производства буро-взрывных работ при добыче нефти. Может быть использован как исходный продукт для получения хлорпикрина (CCl_3NO_2), тетранитрометана и ряда взрывчатых веществ.

Таблица 75

Температура °C	Плотность *г/см³*	Вязкость по вискозиметру Оствальда
10	1,1490	0,748
25	1,1287	0,625
40	1,1080	0,533

Нитрометан представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 101°, замерзания минус 29° [19, 20]. Удельный вес и вязкость нитрометана при разной температуре показаны в табл. 75.

Теплоемкость нитрометана при 20° c_p=2,07 *кал/моль* °C.

Нитрометан растворим в воде (при 20° около 9%), сам растворяет 2,2% воды; смешивается почти со всеми органическими жидкостями, является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ, в том числе эфиров целлюлозы и некоторых смол.

Нитрометан реакционноспособное вещество. Едкие щелочи вызывают своеобразную конденсацию двух молекул его, приводящую к образованию метазановой кислоты:

$$2CH_3NO_2+2KOH \rightarrow \begin{matrix} O \\ KO \end{matrix}\!\!>\!N=CH-CH=NOK+3H_2O.$$

Нитрометан с формальдегидом (в избытке) образует трехатомный спирт:

$$3CH_2O+CH_3-NO_2 \rightarrow (HO-CH_2)_3C-NO_2.$$

Такой спирт при этерификации азотной кислотой, подобно глицерину, дает тринитрат $(O_2N-O-CH_2)_3C-NO_2$ —чрезвычайно мощное взрывчатое вещество.

Нитрометан является взрывчатым веществом, обладающим отрицательным кислородным балансом. Бризантность его, по Гессу, 25 *мм* (с дополнительной тетриловой шашкой в 5—8 *г*). Фугасный эффект в бомбе Трауцля 470 *мл*. Чувствительность к удару: при падении 10 *кг* груза с высоты 25 *см* дает 0—8% взрывов. Скорость детонации 6600 *м/сек* [21].

Нитрометан является токсичным веществом [22].

Получают нитрометан в промышленном масштабе при парофазном нитровании парафиновых углеводородов, а также рядом косвенных ме-

тодов [23, 24]. Прямое нитрование метана в промышленном масштабе еще не осуществлено. Нитрование метана азотной кислотой в газовой фазе в лабораторных условиях дает выход нитрометана около 25%.

Из описанных общих способов получения нитропарафинов практическое значение имеет способ получения нитрометана из диметилсульфата:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + 2NaNO_2 \rightarrow 2CH_3{-}NO_2 + Na_2SO_4,$$

обеспечивающий выход около 60%. Реакцию проводят в водном растворе вначале при 60°, а затем при 120° в присутствии небольших количеств K_2CO_3 [25].

Нитрометан может быть получен также действием хлоруксусной кислоты на азотистокислый калий или натрий в водном растворе. Образующаяся при этом нитроуксусная кислота разлагается при кипячении с водой:

$$CH_2Cl{-}COOH + NaNO_2 \rightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}{-}COOH \rightarrow CH_2NO_2 + CO_2.$$

§ 2. Динитрометан

Динитрометан $CH_2(NO_2)_2$ впервые был получен в 1893 г. Дуденом [26]. Благодаря чрезвычайно высокой реакционной способности и наличию двух подвижных атомов водорода он может явиться основой для получения полинитросоединений.

Динитрометан представляет собой бесцветную подвижную летучую жидкость с характерным резким запахом, напоминающим запах муравьиной кислоты. Он устойчив лишь при низкой температуре, а при комнатной температуре разлагается уже через несколько минут с выделением окислов азота [26].

Динитрометан может быть перегнан без разложения только с парами бензола. Он почти не растворим в холодной воде и довольно хорошо растворяется в теплой воде [28], эфирные и бензольные растворы устойчивы и долго сохраняются [26].

Исследования спектров поглощения [29, 30] и электропроводности водных растворов [27] показали, что динитрометан может существовать в двух таутомерных формах:

$$\underset{\text{I}}{CH_2(NO_2)_2} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{NO_2CH{=}NOOH}.$$

Свободный бесцветный динитрометан является истинным нитросоединением (I). В безводных неполярных органических растворителях (бензол, эфир) динитрометан также существует в форме истинного нитросоединения, при этом растворы бесцветны.

Динитрометан обладает склонностью к превращению в аци-форму (II), растворы которой окрашены в желтый цвет. Превращение динитрометана протекает быстрее при добавлении воды. В водном растворе динитрометан является одноосновной кислотой, по силе близкой к муравьиной. Константа диссоциации аци-формы динитрометана составляет $1{,}43 \cdot 10^{-4}$ при 0° и $2{,}68 \cdot 10^{-4}$ при 25°. В водных растворах динитрометана существует равновесие между истинным нитросоединением и аци-формой. В сильно разбавленных растворах это равновесие полностью сдвинуто в сторону аци-формы:

$$H_2C(NO_2)_2 \rightleftarrows NO_2CH{=}NOOH \rightleftarrows NO_2CH{=}NOO^{\ominus} + H^{\oplus}.$$

При добавлении щелочи равновесие сдвигается в сторону образования аци-формы, при добавлении кислоты — в сторону истинного нитро-

соединения. В растворе концентрированной серной кислоты динитрометан существует исключительно в форме истинного нитросоединения [30, 31].

Динитрометан по своему химическому характеру является довольно сильной одноосновной кислотой. Водный раствор его дает кислую реакцию на лакмус и метиловый оранжевый; в присутствии динитрометана выделяется свободный йод из смеси йодида и йодата калия [27]. Динитрометан разлагает соли угольной, сернистой и азотистой кислот [26]. Он легко образует соли с неорганическими и органическими основаниями, например, при смешении гидроокисей или карбонатов аммония, бария, меди с эфирным раствором динитрометана. Водный раствор его калиевой соли дает нейтральную реакцию. Совершенно чистая калиевая соль устойчива и может сохраняться на воздухе продолжительное время.

Соли динитрометана при нагревании свыше 100° взрываются. При восстановлении динитрометана в кислой среде выделяется аммиак, если же восстановление вести в воде амальгамой натрия, то образуется так называемая метилазоуроловая кислота — кристаллическое вещество, взрывающееся при 98°.

Динитрометан при обработке брома и водой превращается в дибромдинитрометан [26]. Действие свободных галоидов на калиевую соль динитрометана в присутствии щелочи приводит к образованию калийгалоиддинитрометана [32]. Однако, если обработать калийдинитрометан избытком брома в нейтральном растворе, то образуется бромдинитрометан [33].

Динитрометан легко вступает в реакцию конденсации с формальдегидом и аминами, образуя динитроамины. Он способен присоединяться к активированным двойным связям. Обычно для подобных реакций используют калиевую соль динитрометана.

Динитрометан получают подкислением водного раствора его калиевой соли при охлаждении. Последняя в свою очередь получается из более доступных органических соединений, например, дибромдинитрометана $Br_2C(NO_2)_2$. Динитрометан можно получить также из симметричного дикалийтетранитроэтана:

$$KOON{=}C(NO_2){-}C(NO_2){=}NOOK \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_2(NO_2)_2.$$

§ 3. Тринитрометан

Тринитрометан $CH(NO_2)_3$ (нитроформ) впервые был получен в 1857 г. Л. Н. Шишковым [34]. Благодаря чрезвычайно высокой реакционной способности он может быть широко использован для синтеза полинитросоединений. Для этой цели нитроформ или его соли конденсируют с нитросоединениями или с альдегидами. Конденсация с альдегидами приводит к образованию нитроспиртов, нитраты которых являются мощными взрывчатыми веществами.

Чистый безводный нитроформ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, обладающее характерным резким запахом. Температура плавления его точно неизвестна, по-видимому, она находится в пределах 23—25° [19, 35]. Температура кипения 45—47° при 22 *мм* рт. ст. [36], удельный вес $d_4^{25} = 1{,}61$ [18].

Нитроформ легко поглощает влагу, окрашиваясь при этом в желтый цвет. Он хорошо растворим в воде и в обычных органических растворителях. Растворы нитроформа в воде, спирте, уксусной кислоте и влажном

эфире окрашены в желтый цвет. Растворы в безводных бензоле, хлороформе, сероуглероде, лигроине, эфире, а также в концентрированной серной или соляной кислотах бесцветны [37] Желтая окраска связана с изомеризацией нитроформы в ациформу:

$$\underset{\mathrm{I}}{H\cdot C(NO_2)_3} \rightleftarrows \underset{\mathrm{II}}{(NO_2)_2C{=}N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}}.$$

В водной, слабокислой и основной среде нитроформ существует в ациформе (II), а в среде сильных концентрированных кислот H_2SO_4, HNO_3 и др., а также в безводном состоянии — в форме нитросоединения (I) Нитроформ взрывается при быстром нагревании; при попытке перегнать его при атмосферном давлении разлагается при 100° [34]. С водяным паром нитроформ перегоняется без разложения. В обычных условиях он относительно устойчив и на холоду может сохраняться без изменений. Концентрированные минеральные кислоты разлагают нитроформ [34, 37]

Нитроформ является очень сильной кислотой [37] Он легко образует соли с неорганическими и органическими основаниями Все эти соли представляют собой вещества ярко-желтого цвета. Они не имеют запаха и в сухом состоянии мало устойчивы Неорганические соли уже через несколько часов распадаются, превращаясь в нитраты, по уравнению:

$$2(NO_2)_2C{=}NOOMe \rightarrow 2MeNO_3 + 2CO_2 + 2NO + N_2$$

При растворении этих солей в воде не наблюдается даже следов гидролиза; полученные желтые растворы имеют нейтральную реакцию.

Калиевая, аммониевая и натриевая соли нитроформа получают действием на тетранитрометан слабого раствора щелочи в присутствии восстановителя. Последний подавляет побочный процесс образования углекислой соли. Реакции протекают по следующей схеме:

$$C(NO_2)_4 + 2KOH \rightarrow (NO_2)_2C{=}NO_2K + KNO_3 + H_2O;$$

$$C(NO_2)_4 + 6KOH \rightarrow 4KNO_2 + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

Калиевая, натриевая и аммониевая соли являются производными ациформы и поэтому их растворы в воде окрашены в желтый цвет

Серебряная и ртутная соли нитроформа представляют собой таутомерные соединения, способные существовать в двух формах. Их растворы в эфире, бензоле, хлороформе бесцветны; свежеперекристаллизованные соли из этих растворов также представляют собой бесцветные кристаллы. Растворы в спиртах, ацетоне, в ледяной уксусной кислоте слабо окрашены в желтый цвет. Водные растворы окрашены в интенсивный желтый цвет, проводят электрический ток и обладают значительной кислотностью.

Таким образом, водород нитроформа способен замещаться как у ациформы, так и у псевдоформы. Водород может быть замещен при взаимодействии с основаниями не только на металлы или органические остатки, но также на галоид, например, хлор с образованием хлорпикрина:

$$C(NO_2)_3H + Cl_2 \rightarrow CCl(NO_2)_3 + HCl,$$

или нитрогруппу с образованием тетранитрометана:

$$C(NO_2)_3H + HNO_3 \rightarrow C(NO_2)_4 + H_2O.$$

Нитроформ способен к конденсации. Особенный интерес представляет конденсация его с формальдегидом, в результате которой образуется тринитроэтиловый спирт:

$$CH(NO_2)_3 + CH_2O \rightarrow (NO_2)_3C{-}CH_2OH,$$

являющийся мощным взрывчатым веществом. Вследствие гигроскопичности и низкой стойкости он не имеет практического значения.

Нитроформ способен присоединяться к ненасыщенным соединениям по месту двойной или тройной связи; например, с ацетиленом:

$$CH{\equiv}CH + CH(NO_2)_3 \xrightarrow{Hg(NO_3)_2}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH-C(NO_2)_3 \xrightarrow{CH(NO_2)_3} \begin{cases} (NO_2)_3C\cdot CH_2-CH_2\cdot C(NO_2)_3 \\ (NO_2)_3C-CH-C(NO_2)_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{cases} \quad II$$

Соли его, в частности серебряная, способны конденсироваться с ароматическими соединениями.

Нитроформ является взрывчатым веществом, он детонирует от удара и капсюля.

Наиболее простым и удобным способом получения нитроформа является разложение тетранитрометана спиртовым раствором едкого кали. Реакция протекает по уравнению:

$$C(NO_2)_4 + KOC_2H_5 \rightarrow KC(NO_2)_3 + C_2H_5ONO_2.$$

Свободный нитроформ выделяется путем добавления к водному раствору его соли избытка концентрированной серной кислоты:

$$KC(NO_2)_3 + H_2SO_4 \rightarrow HC(NO_2)_3 + KHSO_4.$$

Выделившийся маслообразный продукт экстрагируется эфиром. После отгонки эфира под вакуумом нитроформ остается в виде летучего, неприятно пахнущего масла, которое после затвердевания в охладительной смеси и отжима на пористой глине образует почти бесцветные кристаллы, плавящиеся при 25°.

Способ получения нитроформа из ацетилена описан в следующем параграфе.

§ 4. Тетранитрометан

Тетранитрометан $C(NO_2)_4$ получен в 1857 г. Л. Н. Шишковым нитрованием тринитрометана [34].

Отсутствие дипольного момента у тетранитрометана указывает на симметричное строение его молекулы. Это опровергает предположение некоторых исследователей о наличии в молекуле одной нитритной группы O—NO и трех нитрогрупп — NO_2.

Тетранитрометан содержит значительное количество (около 50%) активного кислорода:

$$C(NO_2)_4 \rightarrow CO_2 + 2N_2 + 3O_2.$$

Это свойство его использовалось в Германии для приготовления на его основе реактивных топлив [38].

Тетранитрометан — легкоподвижная, летучая, прозрачная и бесцветная жидкость с резким запахом. Его удельный вес $d_4^{15} = 1{,}65$ [39], температура затвердевания 14,2° [40], вязкость при 20° — 0,0177 *пуаз* [42]. Технический продукт замерзает при 13,5—13,8°. Температура кипения тетранитрометана 126—127° [41]; при кипении он частично разлагается на CO_2 и окислы азота.

Тетранитрометан негигроскопичен, почти не растворим в воде, глицерине и других многоатомных спиртах. Хорошо растворим во многих органических растворителях: толуоле, бензоле, дихлорэтане и др. При охлаждении этих растворов ниже температуры затвердевания тетрани-

трометана (ниже 13,5), растворимость резко снижается и продукт выкристаллизовывается.

Твердые органические вещества, такие как тротил, парафин, нафталин, при температуре выше их температуры плавления смешиваются с тетранитрометаном в любых соотношениях. При охлаждении этих смесей растворенные вещества выкристаллизовываются.

В серной кислоте тетранитрометан нерастворим. Азотная кислота и тетранитрометан взаимно растворимы. При 15° растворяется 22—24 объема 98—98,6%-ной HNO_3; по мере снижения концентрации HNO_3 растворимость ее падает. Тетранитрометан хорошо растворяет окислы азота, смесь равных объемов этих веществ имеет температуру затвердевания —36° [43].

Тетранитрометан летуч; даже при 0° имеет ощутимый запах, напоминающий окислы азота. Он легко перегоняется с водяным паром. Пары действуют раздражающе на слизистые оболочки, вызывая слезоточение, насморк, кашель. Продолжительное вдыхание паров действует на организм отравляюще. Пары тетранитрометана хорошо поглощаются активированным углем.

Чистый тетранитрометан дает нейтральную реакцию. При стоянии он вследствие разложения становится кислым. Разложение протекает более интенсивно в присутствии воды:

$$C(NO_2)_4 \overset{HOH}{\rightleftarrows} CH(NO_2)_3 + HNO_3.$$

Количество образовавшихся кислых продуктов легко определяется титрованием щелочью; титруются оба продукта разложения HNO_3 и $CH(NO_2)_3$ [44].

Разложение тетранитрометана обычно происходит до установления равновесия при кислотности около 0,1—0,2% по HNO_3. Если образовавшиеся кислые продукты разложения удалить промыванием водой, то произойдет разложение следующей порции тетранитрометана, и так до полного разложения всего продукта.

В кислой среде тетранитрометан стабилен и в таком состоянии его можно хранить годами. Поэтому технический продукт стабилизируют, подкисляя серной кислотой или окислами азота до кислотности 0,1—0,2%. В таком виде его можно хранить в железной аппаратуре.

Разложение тетранитрометана в щелочной среде может быть выражено двумя уравнениями:

$$C(NO_2)_4 + 6KOH \rightarrow K_2CO_3 + 4KNO_2 + 3H_2O;$$

$$C(NO_2)_4 + KOH + C_2H_5OH \rightarrow C(NO_2)_3K + C_2H_5ONO_2 + H_2O.$$

С водными растворами щелочей происходит преимущественно нитритное разложение, а со спиртовыми — нитроформное. К специфическим свойствам тетранитрометана относится его способность давать с органическими веществами, содержащими ненасыщенные связи, темное окрашивание.

Тетранитрометан является слабым взрывчатым веществом, мало чувствительным к удару и другим видам начального импульса. Взрывчатые свойства его, рассчитанные на основании теоретического уравнения разложения, следующие: теплота взрывчатого разложения — 580 *ккал/кг*, температура взрыва 2900°, объем газообразных продуктов взрыва — 670 *л/кг*, скорость детонации — 6300 *м/сек*.

Смеси тетранитрометана с органическими веществами, как правило, являются взрывчатыми смесями. Некоторые из них по мощности в 1,5—2 раза превосходят тротил. Однако такие смеси высоко чувствительны и вследствие этого крайне опасны в обращении.

В качестве горючего можно применять только такие вещества, которые растворимы в тетранитрометане, но не взаимодействуют с ним.

Чистый тетранитрометан является веществом практически неопасным, однако при работе с ним нужно строго соблюдать меры предосторожности, полностью исключающие возможность загрязнения тетранитрометана какими-либо органическими веществами.

Получение тетранитрометана. В литературе описано более десяти способов получения тетранитрометана, но лишь некоторые из них заслуживают внимания с точки зрения рекомендации их для промышленности.

1. *Уксусноангидридный метод.* Уксусный ангидрид взаимодействует с концентрированной азотной кислотой при 25—30° по следующему уравнению:

$$4(CH_3CO)_2O + 4HNO_3 \rightarrow C(NO_2)_4 + 7CH_3COOH + CO_2.$$

Исходные вещества смешивают в стехиометрическом соотношении и оставляют в течение 5—7 дней, температура реакционной массы должна быть 25—28°. После 5—7-дневного стояния тетранитрометан выделяется в виде тяжелого масла на дне сосуда, его декантируют и подвергают перегонке с паром. Очищают тетранитрометан повторной перегонкой с водяным паром и сушат хлористым кальцием. Выход продукта составляет 70—75% от теоретического.

Расход сырья на 1 *т* готового продукта составляет: HNO_3 (моногидрата) 1,8 *т* и $(CH_3CO)_2O$ 3 *т*. Уксусный ангидрид может быть регенерирован, абсолютный расход уксусного ангидрида в этом случае будет около 0,6 *т*.

Недостатком уксусноангидридного метода является длительность процесса.

2. *Деструктивное нитрование.* При нитровании динитробензола или других моно- и динитропроизводных ароматических углеводородов в жестких условиях (высокая температура, концентрированные кислотные смеси) взаимодействие протекает по двум направлениям:

$$C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_3(NO_2)_3 + H_2O;$$

$$C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{+12HNO_3} 3C(NO_2)_4 + 3CO_2 + 8H_2O + 2NO.$$

Вследствие низких выходов обоих продуктов метод не экономичен. Кроме того, проведение процесса при высокой температуре очень опасно.

3. *Нитрование ацетилена* [45, 46]. Взаимодействие ацетилена с концентрированной азотной кислотой протекает в несколько стадий и выражается следующим суммарным уравнением:

$$5C_2H_2 + 38HNO_3 \rightarrow 3C(NO_2)_4 + 24H_2O + 7CO_2 + 26NO_2.$$

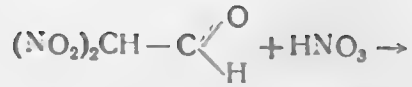
Таким образом, примерно 60% ацетилена превращается в тетранитрометан, а остальное окисляется. Ход процесса, по-видимому, выражается следующей схемой:

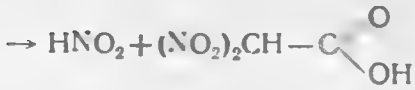
$$CH{\equiv}CH + HNO_3 \rightarrow (NO_2)CH{=}CH(OH) \quad \text{оксинитроэтилен;}$$

$$(NO_2)CH{=}CH(OH) + HNO_3 \rightarrow$$

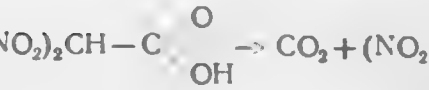
$$\rightarrow (NO_2)_2CH-CH(OH)_2 \quad \text{диоксидинитроэтан;}$$

$$(NO_2)_2CH-CH(OH)_2 \rightarrow H_2O + (NO_2)_2CH-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \quad \text{динитроуксусный альдегид;}$$





динитроуксусная кислота;



динитрометан;

$$(NO_2)_2CH_2 + HNO_3 \rightarrow H_2O + CH(NO_2)_3$$ нитроформ;

$$CH(NO_2)_3 + HNO_3 \rightarrow H_2O + C(NO_2)_4$$ тетранитрометан.

Последняя реакция протекает в присутствии серной кислоты. В качестве промежуточного продукта образуется нитроформ, который может быть выделен экстрагированием двуокисью азота при 0° [38].

Возможность превращения ацетилена в тринитро- и затем в тетранитрометан путем действия азотной кислоты была открыта в 1900 г. Однако выход продукта составлял 20—25%. В 1920 г. в качестве катализатора была применена азотнокислая ртуть, и выход увеличился до 40—45%. Позже было установлено положительное влияние окислов азота на выход и особенно на скорость процесса. Найдено так же, что некоторые металлы (Fe, Ni, Co, Al) являются отрицательными катализаторами этого процесса. Учет этих факторов дал возможность повысить выход тетранитрометана до 90%.

4. *Нитрование кетена* [47]. Тетранитрометан получается при медленном пропускании кетена (полученного пиролизом ацетона) в охлажденную концентрированную азотную кислоту. По окончании реакции масса выливается на лед, и осевший тетранитрометан отделяют. Выход составляет 90%. Реакция идет по уравнению

$$4CH_2{=}CO + 4HNO_3 \rightleftarrows C(NO_2)_4 + CO_2 + 3CH_3COOH.$$

ЧАСТЬ II

НИТРОАМИНЫ

Глава седьмая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРОАМИНОВ

Полинитропроизводные аминов находят широкое применение в качестве бризантных взрывчатых веществ. К этому классу относятся гексоген и тетрил, являющиеся бризантными взрывчатыми веществами, широко используемыми для изготовления детонаторов и капсюлей-детонаторов, а также для снаряжения боеприпасов.

Исходными материалами для получения нитроаминов являются амины ароматического, гетероциклического и жирного рядов, азотная, серная, а в ряде случаев также уксусная кислота и уксусный ангидрид. Производство этих взрывчатых веществ более опасно, чем производство нитросоединений вследствие их высокой чувствительности к температурным и механическим воздействиям, а также большей склонности к детонации.

Полинитроамины обычно получаются нитрованием соответствующих аминов, в которых нитрогруппа может замещать как водород, стоящий у углерода $\left(\equiv CH \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3} \equiv C-NO_2\right)$, так и водород, стоящий у азота $\left(=NH \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3} =N-NO_2\right)$. В первом случае образуется С-нитросоединение, во втором N-нитроамин.

Образование нитросоединений при действии азотной кислоты или серно-азотной кислотной смеси (так называемое С-нитрование) происходит по схеме, описанной ранее. Нитрующим агентом N-нитрования при действии на аминосоединение концентрированной азотной кислоты или серно-азотной кислотной смеси является также катион нитрония $NO_2^{\oplus}$ [62] и реакция также идет в две стадии: присоединение $NO_2^{\oplus}$ и последующее отщепление замещаемого водорода протонакцептором [3]. Однако при проведении этой реакции необходимо считаться с наличием в соединении легко окисляющейся аминогруппы. Поэтому часто, чтобы предотвратить или хотя бы уменьшить окислительные процессы аминогруппу стабилизируют или, как говорят, защищают получением либо соли (обычно действием серной кислоты), либо ацильного производного (действием уксусной кислоты). Далее полученный продукт нитруют.

При N-нитровании реакционная способность выше, чем при С-нитровании незамещенного бензола. Так, например, неподеленные электроны атома азота в тринитрофенил-N-метиламине связываются катионом нитрония в 1,5 раза быстрее, чем ненасыщенные П-электроны в бензоле, и в 17 раз медленнее, чем в толуоле [3].

N-нитрование при действии слабой азотной кислоты, по Лангу [4], идет в присутствии окислов азота через образование нитрозопроизводного

(действием нитрозил-катиона $NO^{\ominus}$), что также аналогично механизму С-нитрования.

При выборе растворителя для проведения нитрования необходимо учитывать возможность изменения им направляющего действия аминогруппы. В сернокислой соли амино- или алкиламиногруппы направляют нитрогруппу частично в мета положение [5], а ацилированные алкиламиногруппы — только в орто- и отчасти пара положения.

Направление вступающей в ядро нитрогруппы в ряде случаев определяется концентрацией серной кислоты в нитрующей смеси. Так, если при нитровании ацетанилида нитрующей смесью применять не 100%-ную, а 78,8%-ную серную кислоту, выход пара нитроанилина падает до 23,6% с соответствующим увеличением выхода ортонитрера. Это обстоятельство имеет практическое значение, если учесть, что в процессе нитрования всегда образуется вода, разбавляющая нитрующую смесь.

При нитровании различных производных анилина было отмечено, что образованию N-нитроамина благоприятствует наличие в ядре нитрогруппы, находящейся в мета-положении к аминогруппе.

В некоторых случаях N-нитрование проводят через стадию образования соли. Так, при действии разбавленной азотной кислоты на амин образуется азотно-кислая соль, вследствие того, что амины являются слабыми основаниями. Последующая обработка полученной соли концентрированной азотной кислотой или уксусным ангидридом [6] приводит к получению N-нитроамина. По-видимому, эта стадия связана со стадией дегидратации соли, сопровождающейся образованием N-нитроамина, например, по реакции:

$$Ar-NH_2 \cdot HNO_3 \rightarrow Ar \cdot NH-NO_2 + H_2O.$$

Некоторые N-нитроамины, например нитрогуанидин, нитромочевина, получают с именно через азотнокислую соль, дегидратация которой производится серной кислотой.

Реакция идет по следующим схемам:

для первичных аминов

$$RNH_2 + HNO_3 \rightarrow R\overset{\oplus}{N}H_3\overset{\ominus}{N}O_3 \xrightarrow{-H_2O} RNH \cdot NO_2;$$

для вторичных аминов

$$\begin{matrix} R_1 \\ R \end{matrix}\!\!>NH + HNO_3 \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R \end{matrix}\!\!>\overset{\oplus}{N}H_2\overset{\ominus}{N}O_3 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} R_1 \\ R \end{matrix}\!\!>N \cdot NO_2.$$

Вторичные и третичные ароматические амины, как например, метиланилин, этиланилин и диэтиланилин при энергичном действии дымящей азотной кислоты превращаются в мопоалкил-N-нитроамины, при этом в случае третичных аминов происходит отщепление одной алкильной группы. Одновременно с этим идет нитрование ароматического ядра [7]:

$$C_6H_5-NH-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3} C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}.$$

Вступление нитрогруппы в ядро ароматического амина, т. е. образование нитросоединения происходит за счет двух реакций: перегруппировки фенилнитроамина (катализируется кислотой) и нитрования азотной кислотой. А. И. Титов [9], Хмез и Ингольд [10] считают, что эта перегруппировка имеет внутримолекулярный характер и идет через промежуточное образование катиона за счет присоединения протона к аминному азоту. Последнее объясняет необходимость наличия кислотной среды для проведения указанной реакции. Позже Хмез и др. с помощью меченого азота получили прямое доказательство внутримолекулярного характера перегруппировки [10].

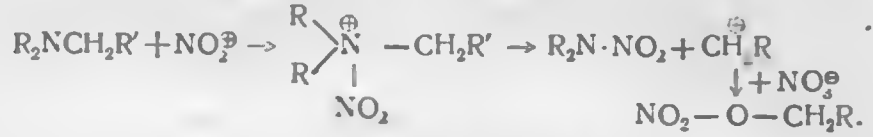
Слабоосновные амины легко нитруются, в то время как сильноосновные амины нитруются только в присутствии катализаторов (обычно применяют хлориды).

Реакция нитрования аминов нередко сопровождается разрывом связи C—N, в результате чего образуется одновременно с N-нитроамином другая органическая молекула, чаще всего спирт, который затем этерифицируется. Нитрование с разрывом связей C—N называется нитролизом и может быть представлено следующими схемами:

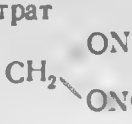
а) нитролиз с образованием спирта

$$R_2NCH_2R' + HONO_2 \rightarrow R_2N-NO_2 + HO-CH_2R' \rightarrow NO_2-O-CH_2R';$$

б) нитролиз с образованием свободного катиона алкила (который под воздействием иона NO_3^- образует азотнокислый эфир)



Реакция образования гексогена путем нитрования уротропина, отщепляющего группировку $-CH_2\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle N}{|}}CH_2-$, является реакцией нитролиза. Кроме гексогена, образуется азотнокислый эфир спирта, а именно метиленгликольдинитрат



При получении N нитроаминов расходуется большое количество нитрующего агента, и реакция, как правило, проводится при низкой температуре вследствие низкой стойкости побочных продуктов. Такие условия процесса при осуществлении его в заводском масштабе вызывают значительный расход материалов (сырья, охлаждающего агента) и приводят к высокой себестоимости продукта.

В промышленном масштабе осуществлено получение некоторых N-нитроаминов, в частности циклотриметилентринитроамина (гексогена), как прямым нитрованием аминов, так и косвенным методом: путем конденсации формальдегида с аммиачной селитрой в присутствии катализатора (BF_3). В некоторых случаях это бывает экономически более целесообразно, чем прямое нитрование амина.

А. Ламбертен [11] считает, что N-нитроамины можно рассматривать как амиды азотной кислоты. Если в простейшем неорганическом N-нитроамине NH_2NO_2 один водородный атом заменить алкильной или арильной группами, то получится первичный N-нитроамин $ArNH\,NO_2$. Если заменить оба водородных атома, то получится вторичный N-нитроамин $Ar_2N\cdot NO_2$.

К N-нитроаминам можно отнести и нитроамиды (первичные и вторичные). Разница между ними состоит в том, что у последних одна группа (Ar) кислотная (например, ацильная, сульфаниловая и т. п.).

Поведение С-нитроаминов и их свойства аналогичны свойствам нитросоединений, так как в них нитрогруппа связана непосредственно с атомом углерода.

Поведение и свойства N-нитроаминов резко отличаются от свойств нитросоединений, так как у них нитрогруппа связана с атомом азота. Такая связь нитрогруппы является менее прочной, чем непосредственная связь ее с углеродом. Это обусловливает, как правило, меньшую стойкость N-нитроаминов по сравнению с нитросоединениями. N-нитроамины обычно обладают и более высокой чувствительностью к механическим воздействиям, поэтому многие взрывчатые вещества этого класса применяются для снаряжения снарядов лишь во флегматизированном виде.

Характерными реакциями для N-нитроаминов являются восстановление водородом и действие серной кислоты. При восстановлении первичные N-нитроамины образуют производные гидразина, вторичные — выделяют алкилгидразин. При энергичном восстановлении алкилгидразин восстанавливается до алкиламина и аммиака.

При действии концентрированной серной кислоты на N-нитроамины нитрогруппа, связанная с азотом, отщепляется. Особенно легко поддаются разложению первичные N-нитроамины. При действии разбавленной серной кислоты образуется спирт и N_2O:

$$RNH\cdot NO_2 \rightarrow ROH + N_2O.$$

Вторичные N-нитроамины более устойчивы к действию серной кислоты и часто разложение наступает только при высокой температуре.

Концентрированная серная кислота вызывает расщепление N-нитроаминов жирного или гетероциклического ряда, сопровождающееся бурным выделением закиси азота. В некоторых случаях эта реакция приводит к образованию N-нитрозоаминов. Такое поведение N-нитроаминов не позволяет во многих случаях получать их в среде серной кислоты.

Существует группа изомерных соединений с первичными N-нитроаминами, которые также при восстановлении дают производные гидроксиламина. Соединения эти отличаются от N-нитроаминов раздельным положением атомов кислорода:

$$R-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}-OH,$$

что определяется способом их получения, а именно: их получают путем нитрозирования, а не нитрования, как N-нитроамины.

Физические свойства первичных N-нитроаминов совершенно иные, нежели нитрозопроизводных гидроксиламинов. Например, фенил-N-нитроамин $C_6H_5NHNO_2$ значительно отличается от фенил-N-нитрозогидроксиламина $C_6H_5\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}OH$. С точки зрения взрывчатых свойств нитрозогидроксиламины еще не изучены.

Строение N-нитроаминов, установленное на основании их химических свойств, подтверждается рентгенографическим анализом простых N-нитроаминов, показывающим, что атомы группировки $N-N\overset{O}{\underset{O}{<}}$ расположены в одной плоскости [12].

N-нитроамины не обнаруживают основных свойств, а первичные же имеют даже слабые кислотные свойства и могут с основаниями давать соли. Кислотные свойства первичных N-нитроаминов в двадцать раз слабее, чем у муравьиной кислоты. Напротив, нитроамиды могут быть сильными кислотами, значительно превосходящими в этом отношении муравьиную кислоту (например, нитроуретан).

Первичные N-нитроамины легко реагируют с аммиаком в среде бензола, давая аммонийные соли. Большинство N-нитроаминов подвергается денитрации при нагревании с фенолом, особенно в присутствии серной кислоты.

Некоторые из ароматических N-нитроаминов, например, тринитрофенилметил-N-нитроамин (тетрил), образуют с простейшими аминами продукты присоединения, которые большей частью интенсивно окрашены. Эти соединения во многих случаях превращаются в пикрамид (2, 4, 6-тринитроанилин) или в его N-алкилпроизводные [13].

Глава восьмая

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НИТРОАМИНОВ

А. ТЕТРИЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

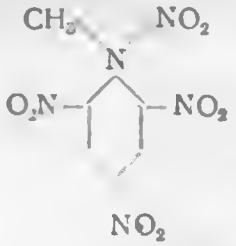
Тетрил впервые был получен Мертенсом в 1877 г нагреванием диметиланилина с дымящейся азотной кислотой. Несколько позднее Ромбург [1] установил строение тетрила, получив его нитрованием монометил- и диметиланилина. Из того факта, что при нитровании диметиланилина наблюдается образование CO_2 и обильное выделение окислов азота, мало заметное при нитровании монометиланилина, он сделал вывод, что тетрил содержит только одну метильную группу. Эту точку зрения ему удалось подтвердить получением тетрила из N-метил- и N-диметилпикрамида, а также из хлористого пикрила и метилнитроамина калия. Ромбург дал тетрилу формулу $C_6H_2(NO_2)_3N\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{CH_3}{}}$, принятую и в настоящее время.

Взрывчатые свойства тетрила были изучены в 1885—1886 гг. в Прусском военном ведомстве Ленцем, установившим непригодность тетрила для снаряжения снарядов вследствие его большой чувствительности к механическим воздействиям.

Тетрил обладает хорошей восприимчивостью к детонации, поэтому с 1906 г. его стали применять в детонаторах и капсюлях детонаторах. В настоящее время тетрил имеет второстепенное значение, производство и потребление его сокращаются.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения тетрила

Тетрил (тринитрофенилметил-N-нитроамин) можно получить из диметиланилина, монометиланилина и бензола (через динитрохлорбензол). Его структурная формула



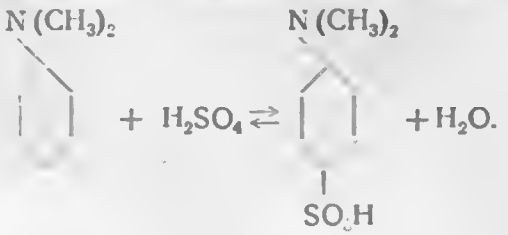
а) *Получение тетрила из диметиланилина*

В промышленном масштабе диметиланилин вырабатывается пропусканием паров анилина с метиловым эфиром (отход производства метанола) над активной окисью алюминия при 230—295°. Контактное алкилирование анилина диметиловым эфиром позволяет получить диметиланилин, практически свободный от примеси анилина и монометиланилина [2, 3, 4, 5].

Диметиланилин представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 193,5°, с температурой затвердевания +1,96° и удельным весом 0,955. Технический продукт имеет цвет от желтого до коричневого.

Очень реакционноспособная амино- или алкилированная аминогруппа сильно повышает способность бензольного ядра сочленяться и осмоляться. Наибольшей реакционной способностью в диметиланилине обладает пара-положение к диметиламинной группе. Так при действии на диметиланилин азотистой кислоты образуется зеленый пара-нитрозодиметиланилин:

Диметиланилин, как третичный жирноароматический амин, реагирует с концентрированной серной кислотой двояко: или образуется соль — диметиланилинсульфат, или же диметиланилин-сульфокислота. Направление реакции зависит от температуры. При низкой температуре образуется соль, а при высокой (порядка 180—190°) пара-сульфокислота:



Диметиланилин-пара-сульфокислота представляет собой бесцветную кристаллическую массу, плавящуюся (с потемнением) при 257°

При низкой температуре (40°) диметиланилин с серной кислотой образует соль:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow [C_6H_5N(CH_3)_2H]\cdot HSO_4,$$

которая при высокой температуре (выше 100°) способна превращаться в диметиланилин-сульфокислоту по уравнению

$$[C_6H_5N(CH_3)_2H]\cdot HSO_4 \rightarrow C_6H_4(SO_3H)\cdot N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Сернокислая соль диметиланилина представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 91,5°. Она очень гигроскопична, хорошо растворима в серной кислоте, воде и спирте; при действии щелочей разлагается с выделением свободного диметиланилина. Как соль слабого основания и сильной кислоты легко гидролизуется и дает кислую реакцию.

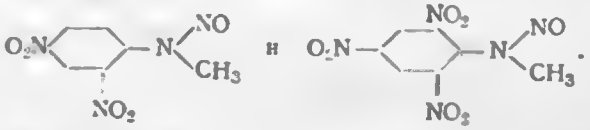
При нитровании диметиланилина слабой азотной кислотой (50%) или серно-азотной кислотной смесью при низкой температуре (0°) получается мононитродиметиланилин

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2 + H_2O$$

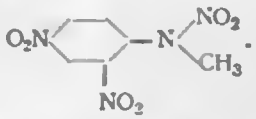
и динитродиметиланилин

$$C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$$

По Ортону [6] для нитрования диалкиланилинов необходимо присутствие азотистой кислоты. По его мнению, здесь возможно образование промежуточного продукта — нитрозосоединения $ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, которое дальше окисляется в нитросоединение. Некоторым подтверждением этого взгляда является работа Ланга [7], который действием азотной кислоты на диметиланилин получил смесь ди- и тринитрофенилметил-N-нитрозоаминов:



Более крепкая азотная кислота приводила к образованию динитрофенилметил-N-нитроамина



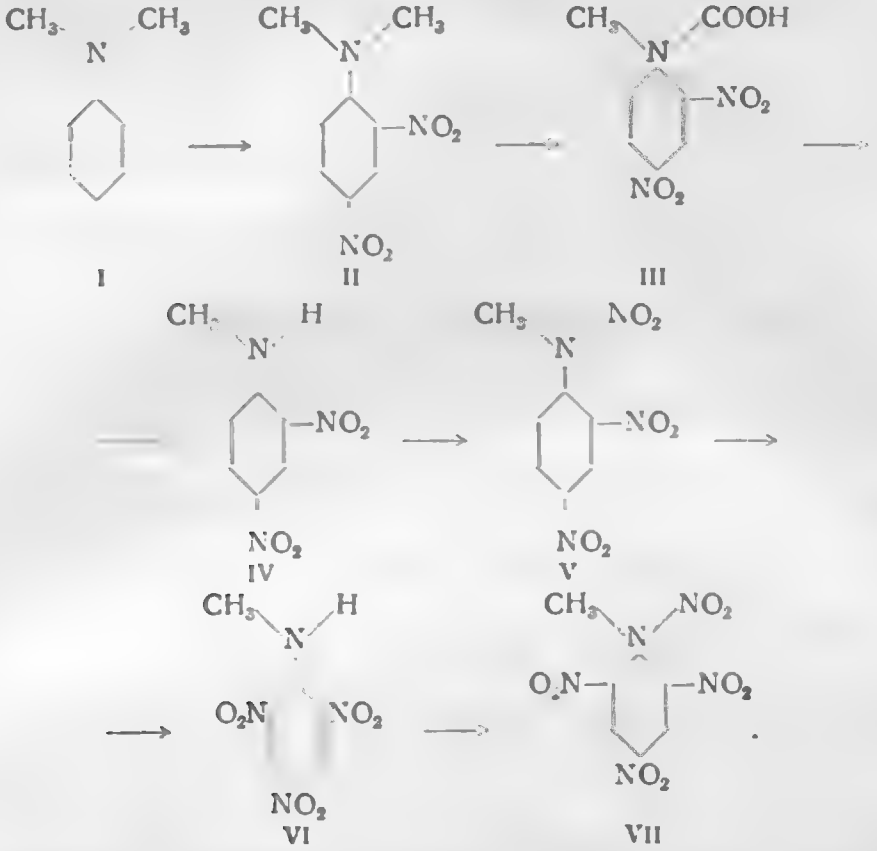
Позднее [8, 9] установлено, что реакция превращения динитродиметиланилина в тетрил катализируется окислами азота (азотистой кислотой), которые являются одновременно и мощным деметилирующим агентом.

Ходжсон [10] и Урбанский [11] изучая действие азотной кислоты различной концентрации на диметиланилин, нашли что при 0° в результате воздействия 99,6%-ной азотной кислоты образуется N-нитро-2, 4, 6-тринитрометиланилин 70%-ная азотная кислота дает 2, 4, 6-тринитрометиланилин 54%-ная и 40%-ная азотная кислота дают 2, 4-динитродиметиланилин, а при действии 20%-ной азотной кислоты образуется смесь, содержащая около 40% 3, 3′, 5, 5′-тетранитро-N, N, N′, N′—тетраметилбензидина и около 60% 2, 4-динитродиметиланилина. С более слабой азотной кислотой реакция не идет. При повышении температуры отщепление метильной группы наблюдается и при применении 50%-ной и 40%-ной азотной кислоты, с 20%-ной азотной кислотой происходит только нитрование.

Азотистокислый натрий ускоряет реакцию а мочевина оказывает обратное действие.

Сравнительные испытания показали [8] что азотистая кислота является более эффективным деметилирующим агентом чем азотная кислота

Последовательность нитрования диметиланилина азотной кислотой может быть представлена схемой [8, 10]:



Свойства нитропроизводных диметиланилина приведены в табл. 76.

Таблица 76

Наименование соединения	Температура плавления °С	Внешний вид
Пара-нитродиметиланилин	161—162	Желтые кристаллы со стальным отливом
Орто-нитродиметиланилин	20	Подвижное оранжевое масло
Мета-нитродиметиланилин	60—61	Красные кристаллы
2,4-Динитродиметиланилин	87	Светло-желтые кристаллы
2,6-Динитродиметиланилин	78	—
3,4-Динитродиметиланилин	174—175	—
3,5-Динитродиметиланилин	112	—

При двухстадийном нитровании диметиланилина [10] вначале слабой, а затем крепкой азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью, получается тетрил по следующей возможной схеме:

в первой стадии

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + 2H_2O,$$

во второй стадии

$$C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + 8HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2) + CO_2 + 6NO_2 + 6H_2O.$$

В промышленном масштабе этот способ не осуществлен из-за большого расхода кислот (отношение кислотной смеси к диметиланилину 50 · 1). Меньший расход концентрированных кислот имеет место при проведении процесса таким образом, чтобы в первой стадии прошло окисление метильной группы по уравнению

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 8HNO_3 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3) + 6H_2O + 6NO_2 + CO_2,$$

и во второй фазе — дальнейшее нитрование:

$$C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3) + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3NCH_3(NO_2) + 2H_2O.$$

Но и такой вариант процесса является достаточно сложным в технологическом отношении.

В производстве получают тетрил из диметиланилина в две стадии. В первой стадии диметиланилин путем обработки его купоросным маслом превращают в сернокислую соль. Во второй стадии полученную сернокислую соль диметиланилина нитруют концентрированной азотной кислотой или меланжем. Такое ведение процесса является наиболее целесообразным, так как активирующее влияние аминогруппы, вызывающее окислительные процессы, уменьшается за счет превращения в более стойкую сернокислую соль. Это можно видеть на таком примере: диметиланилин, прилитый к меланжу (при 20—40°), сейчас же дает вспышку с образованием черного смолистого вещества, сернокислая же соль диметиланилина в этих условиях нитруется до тетрила.

Теоретически для получения сернокислой соли диметиланилина необходимо на 1 вес. ч. диметиланилина 0,81 вес. ч. H_2SO_4, практически же берут 8 вес. ч. серной кислоты, в виде 93—94%-ного купоросного масла. Большой избыток серной кислоты обеспечивает полное превращение диметиланилина в соль и растворение ее в избытке кислоты. Избыток кислоты идет на укрепление кислотной смеси. Уменьшение количества или концентрации серной кислоты может привести, с одной стороны, к неполноте нейтрализации, что в свою очередь приведет к вспышке при сливе соли в меланж, с другой стороны — к получению слабой кислотной смеси, что вызовет преждевременное окисление, вспенивание нитромассы и снижение качества тетрила.

Процесс нейтрализации проводят при 35—40°. Повышение температуры может вызвать частичное осмоление диметиланилина, а также образование сульфокислоты, при нитровании которой получаются нестойкие побочные продукты и уменьшается выход тетрила.

Получение сернокислой соли диметиланилина является весьма ответственной операцией, от качества выполнения которой в значительной степени зависит выход тетрила, а также и безопасность ведения процесса.

Контролем превращения диметиланилина в соль служит вид реакционной жидкости: прозрачность и отсутствие маслянных пятен на поверхности ее при разбавлении водой является надежным доказательством отсутствия свободного диметиланилина.

Нитровать диметиланилинсульфат можно или концентрированной азотной кислотой или меланжем. Нитрование меланжем идет спокойнее, так как окислы азота находятся в виде нитрозилсерной кислоты. При нитровании же азотной кислотой содержащиеся в ней окислы азота вызывают осмоление диметиланилинсульфата.

При образовании тетрила из диметиланилинсульфата идут две реакции: нитрования и окисления. Окислению подвергается одна из метильных групп, на место которой должна встать нитрогруппа. Окисление метильной группы происходит за счет азотной кислоты, которая при этом восстанавливается до NO_2 и NO. В зависимости от степени восстановле-

ния азотной кислоты расход ее будет различным и реакция выразится двумя уравнениями:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 10HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} + H_2SO_4 + 6NO_2 + CO_2 + 8H_2O. \qquad (I)$$

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 6HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} + H_2SO_4 + 2NO + CO_2 + 6H_2O. \qquad (II)$$

При реакции по первому уравнению на 1 вес. ч. диметиланилина необходимо 5,2 вес. ч. моногидрата азотной кислоты. На практике берут именно это соотношение компонентов. Но остаток азотной кислоты в отработанной кислоте (до 8%) указывает на то, что реакция идет частично также и по второму уравнению.

При нитровании диметиланилинсульфата вначале, очевидно, нитрогруппы вступают в ядро. При вступлении в бензольное ядро электроотрицательных групп NO_2 основные свойства диметиланилина исчезают, существование сернокислой соли становится невозможным и связанная серная кислота отщепляется. К этому моменту кислотная смесь несколько разбавляется реакционной водой и окислительное действие ее увеличивается. Далее начинается окисление одной метильной группы до карбоксильной с последующим отщеплением CO_2.

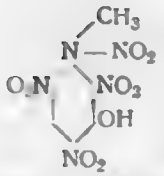
Диметиланилинсульфат, несмотря на то, что в нем активирующее влияние замещенной аминогруппы сильно понижено присоединением серной кислоты, все же довольно легко окисляется и осмоляется, поэтому нитрование его должно производиться с большой осторожностью. Нитрование ведут путем слива сернокислого раствора соли диметиланилина к меланжу, находящемуся в нитраторе. При обратном порядке слива имели бы место сильные окислительные процессы и возможно воспламенение продукта.

Нитрование проводят в определенном интервале температуры (50—60°), отклонение от которого влечет за собой резкое изменение процесса. Снижение температуры начала нитрования замедляет окисление метильной группы и поэтому даже увеличение времени не позволяет получить большой выход и хорошее качество тетрила. Кроме того, при низкой температуре вследствие незначительной скорости взаимодействия в аппарате скапливается непрореагировавший продукт, что представляет большую опасность. Проведение нитрования при более высокой температуре вызывает более глубокое окисление, чем это требуется для получения тетрила, и поэтому влечет за собой уменьшение выхода и ухудшение качества последнего. Тетрил, полученный при повышенной температуре, имеет более темный цвет, обусловленный частичным осмолением.

Температура 150°, при которой происходит вспышка реакционной массы, является критической. С точки зрения безопасности нитрование лучше вести при 60°, в этих условиях основная масса компонентов успевает прореагировать во время их слива и в случае прекращения перемешивания или охлаждения разогрев массы за счет продолжающейся реакции будет небольшим.

Полученный из диметиланилина неочищенный тетрил содержит небольшое количество примесей, снижающих его температуру затвердевания на 1,5—2°.

Основной примесью является тетранитрофенилметил N-нитроамин (мета-нитротетрил), в котором нитрогруппа, стоящая в мета-положении, при кипячении с водой легко замещается гидроксилом и образуется тринитрометил N-нитроаминофенол

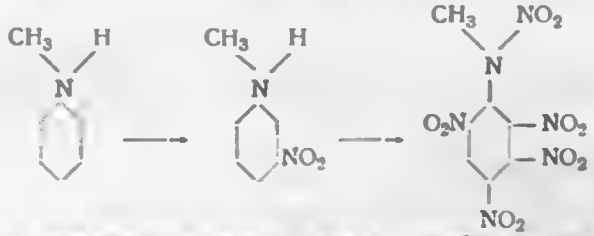


Благодаря наличию трех нитрогрупп в ядре водородный атом гидроксила имеет резко выраженный кислотный характер, в связи с чем тринитрометил-N-нитроаминофенол обладает свойствами сильной органической кислоты и сообщает остаточную кислотность тетрилу.

Тринитрометил-N-нитроаминофенол легко взаимодействует со щелочами, карбонатами и окислами металлов с образованием фенолятов.

Увеличению выхода метанитротетрила способствует применение низкосортного диметиланилина, содержащего до 0,3% монометиланилина, а также применение кислотной смеси повышенной крепости или увеличение в ней количества серной кислоты, так как при этих условиях усиливается мета-ориентирующее действие группы — $N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$.

Образование мета-нитротетрила, по Ромбургу [12], идет через мононитрометиланилин:



Повышение температуры нитрования также способствует увеличению выхода мета-нитротетрила.

Мета-нитротетрил снижает стойкость тетрила. При содержании 1% мета-нитротетрила время пробы Абеля сокращается до 15 мин. (вместо 25 мин.), а при содержании 10% — до трех минут. По Обермюллеру, мета-нитротетрил дает увеличение давления на 588 *мм* в час, а очищенный тетрил — только 20—30 *мм*. Таким образом, мета-нитротетрил разлагается в 25 раз быстрее, нежели тетрил.

Мета-нитротетрил обусловливает и кислотность тетрила, так как при действии воды он гидролизуется на азотистую кислоту и тринитрометил-N-нитроаминофенол. Мета-нитротетрил в значительной степени влияет также на цвет тетрила, придавая ему в определенных условиях интенсивную зеленую окраску.

Снизить выход мета-нитротетрила удается применением высококачественного диметиланилина, не содержащего монометиланилина, и менее концентрированной серно-азотной кислотной смеси. Однако последнее приводит в свою очередь к увеличению содержания в тетриле продуктов неполного нитрования, что влечет за собой снижение качества и выхода основного продукта.

б) *Получение тетрила из монометиланилина*

Монометиланилин получают путем пропускания спиртового раствора анилина, содержащего PCl_3, через систему автоклавов [13], или действием на хлорбензол водного раствора метиламина в присутствии соединений меди [14].

Монометиланилин — прозрачная жидкость от желтого до коричневого цвета, кипящая при 195,5°; температура затвердевания —57° и удельный вес $d_4^{20} = 0{,}989$. Монометиланилин по своим химическим свойствам весьма сходен с диметиланилином. Однако монометиланилин несколько более реакционноспособен, чем диметиланилин; это, в частности, выражается в том, что он легче окисляется и осмоляется при взаимодействии с азотной кислотой.

При нитровании монометиланилина слабой азотной кислотой (на 1 вес. ч. монометиланилина 10 вес. ч. 50%-ной HNO_3) Мертенс получил тринитромонометиланилин.

Деверн [15] разработал двухстадийный способ нитрования монометиланилина до тетрила. При этом протекают следующие реакции:

$$C_6H_5NHCH_3 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3 + 2H_2O;$$

$$C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3 + 2H_2O.$$

Как видно из приведенных уравнений, при нитровании монометиланилина не приходится затрачивать азотную кислоту на окисление метильной группы и поэтому расход ее должен быть значительно ниже, чем при нитровании диметиланилина; это делает процесс безусловно весьма целесообразным. Способ, однако, не нашел практического применения, по-видимому, вследствие сложности работы со слабой азотной кислотой. Нитрование же монометиланилина через сернокислую соль, как это делается при получении тетрила из диметиланилина, может привести к образованию значительного количества мета-нитротетрила.

Некоторые свойства нитропроизводных монометиланилина приведены в табл. 77.

Таблица 77

Наименование соединения	Температура плавления °С	Внешний вид
Пара-нитромонометиланилин	150—151	Желто-коричневые кристаллы с фиолетовым оттенком
Орто-нитромонометиланилин	34—35	Красные кристаллы с фиолетовым оттенком
Мета-нитромонометиланилин	65—66	Желто-красные кристаллы
2,4-Динитромонометиланилин	176,7	Канареечно-желтые кристаллы
2,6-Динитромонометиланилин	106	—
2,5-Динитромонометиланилин	161	—

При нитровании монометиланилина до тетрила выделяется следующее количество тепла [16]:

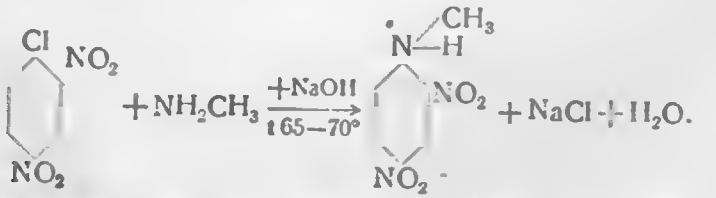
метиланилина до пара-нитрометиланилина — 36,4 *ккал/моль*; пара-нитрометиланилина до 2, 4-динитрометиланилина—25,2 *ккал/моль*; 2, 4-динитрометиланилина до 2, 4, 6-тринитрометиланилина—11,9 *ккал/моль*, 2, 4, 6-тринитрометиланилина до тетрила — 1,0 *ккал/моль*.

в) Получение тетрила из хлорбензола и метиламина. Синтез тетрила из хлорбензола идет через несколько стадий:

1) получение динитрохлорбензола

$$C_6H_5Cl + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2H_2O;$$

2) получение динитрофенилметиланилина (температура плавления 176,7°) [17]



Реакция замены хлора на алкиламиногруппу может быть также проведена в органических растворителях с применением меди в качестве катализатора [18].

Нитрование динитромонометиланилина кислотной смесью, содержащей 16—17% воды, при 30—40° дает тетрил с 95%-ным выходом и температурой плавления 128,1—128,4° [19]. Этот метод получения тетрила является менее опасным, чем получение из диметиланилина. Значительное преимущество его состоит также в том, что динитрохлорбензол является одновременно полупродуктом для производства искусственных

красителей. Второй исходный продукт — метиламин при обычных условиях представляющий собой газ, применяется обычно лишь в виде соли (солянокислой), либо в виде раствора в воде (растворимость его в 100 граммах воды при 25° составляет 959 *см*³, в эфире же растворимость практически неограничена).

Удельный вес метиламина $d_4^{-79^\circ}$ 0,7691, температура плавления —92,5°, кипения —6,5°.

Метиламин получается взаимодействием формальдегида с хлористым аммонием [20] или из уксусной кислоты и аммиака.

Свойства тетрила. Тетрил представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Технический продукт имеет светло-желтый цвет. Удельный вес тетрила 1,73, гравиметрическая плотность 0,9—1 *г/см*³. Тетрил легко прессуется до плотности 1,60—1,63 *г/см*³ (при $P=2000$ *кг/см*² до 1,71).

Температура плавления тетрила 129,45° (плавится с разложением), температура затвердевания химически чистого тетрила 128,5°, а технического — 127,7°. Удельная теплоемкость тетрила при 20° — 0,218 *кал/г* С [21]. Теплота плавления его 20,6 *кал/г*.

Тетрил негигроскопичен, очень плохо растворяется в воде (0,019% при 50° и 0,184% при 100°). Растворимость тетрила в различных растворителях приведена в табл. 78.

Тетрил — вещество нейтральное, на металлы не действует, но реагирует со щелочами и углекислыми натрием и калием. При нагревании тетрила с разбавленными растворами щелочей получаются пикраты [22]:

$$C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + CH_3NH_2 + C_6H_2(NO_2)_3ONa.$$

При длительном нагревании с водой тетрил медленно разлагается с образованием пикриновой кислоты.

Примесь до 10% пикрата натрия практически не изменяет чувствительности тетрила к удару, а лишь понижает температуру плавления его на 0,6°. На этом основании во Франции для ускорения отмывки тетрила от кислот применяли соду [23].

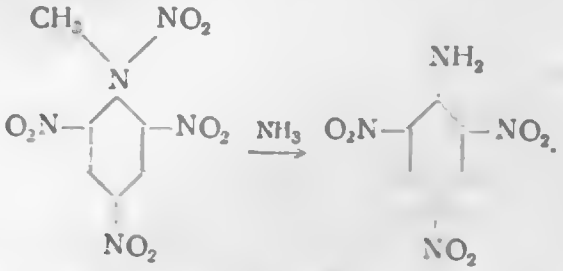
Со спиртовыми растворами алкоголятов толуольный раствор тетрила образует металлические производные, подобные металлическим производным тротила.

Металлические производные тетрила — вещества карминно-красного цвета, с температурой вспышки 93—115°, и по чувствительности к удару подобны гремучей ртути.

Таблица 78

Температура °С	В 100 *см*³ растворяется тетрила в *г*							
	Вода	Бензол	Ацетон	Дихлорэтан	Спирт	Четыреххлористый углерод	Эфир	Сероуглерод
0	0,005	3,45	—	1,5	0,32	0,007	0,188	0,009
17	0,007	—	—	—	0,49	0,020	—	0,017
20	0,008	9,99	45,82	3,8	0,56	0,025	0,418	0,021
30	0,008	—	—	—	0,76	0,039	0,493	0,029
40	0,011	—	—	7,7	1,12	0,058	—	0,056
45	0,014	—	—	—	1,38	0,073	—	0,094
50	0,019	—	111,85	—	1,72	0,095	—	—
60	0,035	—	—	18,8	2,64	0,154	—	—
70	0,053	21,86	—	—	4,23	0,241	—	—
75	0,066	—	—	—	5,33	0,297	—	—
80	0,081	42,43	—	64,5	—	—	—	—
100	0,184	—	—	—	—	—	—	—

При пропускании на холоду газообразного аммиака в спиртовый или ацетоновый раствор тетрила раствор окрашивается в темно-красный цвет. Нагревание вызывает постепенное исчезновение красной окраски и выделение пикрамида [24]:



Серная кислота в присутствии металлической ртути выделяет из тетрила один атом азота в виде окиси азота. По данным А. А. Солонины, при этом протекают следующие реакции:

$$2C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}+2H_2SO_4=2C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}+2HNO_2;$$

$$2HNO_3+6Hg=3Hg_2O+2NO+H_2O;$$

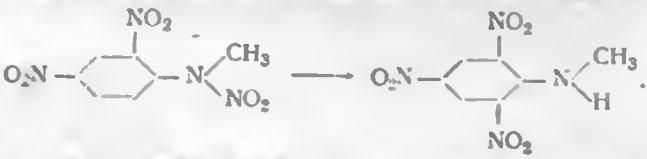
$$3Hg_2O+3H_2SO_4=3Hg_2SO_4+3H_2O;$$

$$2C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}+5H_2SO_4+6Hg=$$

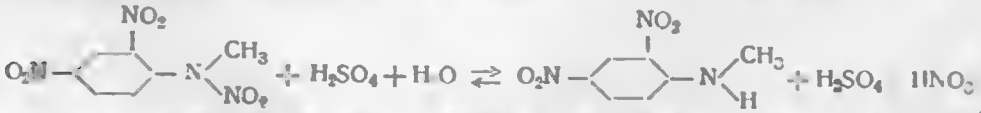
$$=2C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}+3Hg_2SO_4+2NO+4H_2O.$$

Реакция взаимодействия тетрила с серной кислотой, приводящая к образованию тринитрофенилметилсульфамина, протекает и в отсутствие ртути, но она показала нему, обратима и равновесие сильно сдвинуто справа налево. В присутствии же ртути, когда HNO_2 вступая с ней во взаимодействие, будет выходить из сферы реакции равновесие сдвинется слева направо.

Известно, что при действии на динитрофенилметилнитрамин концентрированной серной кислоты (в отсутствие азотной кислоты) происходит перегруппировка, в результате которой образуется тринитрофенилметиламин по схеме



Действие слабой (до 70%) серной кислоты указанной перегруппировки не вызывает, при этом происходит лишь вытеснение нитрогруппы из боковой цепи с образованием динитрофенилметиламина:



В тетриле все орто- и пара-положения в ядре относительно аминогруппы заняты, поэтому не только слабая, но и концентрированная серная кислота вызывает не перегруппировку, а вытеснение нитрогруппы, стоящей у азота.

С 68% тротила тетрил образует эвтектическую смесь, плавящуюся при 66—68,5° [25].

Тетрил более ядовит, чем тротил и при работе с ним следует соблюдать особенную осторожность [26].

Стойкость тетрила несколько ниже, чем тротила и других нитросоединений, но все же достаточна для долговременного хранения его в обычных условиях.

По данным лаборатории Охтенского завода [23], тетрил после двухгодичного нагревания при 60° выдерживал пробу Абеля (при 105°) в течение 20 мин. Убыль веса тетрила при выдержке его при 75° в течение 320 дней составила 0,3%, а при 110° уже через 16 дней — 11,5%.

Чувствительность тетрила к удару выше, чем у тротила и пикриновой кислоты; тетрил дает взрывы при падении груза в 2 *кг* с высоты 40 *см*, температура вспышки его 190°. Характеристика взрывчатых свойств тетрила: теплота взрыва 1100 *ккал/кг*, объем газообразных продуктов взрыва 765 *л/кг*, работоспособность в бомбе Трауцля 340 *мл*, бризантность, по Гессу, 19 *мм*, скорость детонации (при плотности 1,63) 7500 *м/сек*. Тетрил более восприимчив к детонации, чем тротил. Предельный инициирующий заряд гремучей ртути для прессованного тетрила 0,29 *г*, а азида свинца 0,03 *г*.

Тетрил применяется главным образом для приготовления детонаторов, вторичных зарядов комбинированных капсюлей-детонаторов и в детонирующих шнурах, а в отдельных случаях — в качестве разрывного заряда в малокалиберных снарядах, иногда во флегматизированном виде.

§ 2. Технология производства тетрила

а) *Получение тетрила из диметиланилина*

Технологический процесс получения тетрила состоит из следующих стадий:

1) получение сульфата диметиланилина;
2) нитрование сульфата диметиланилина;
3) обработка тетрила, состоящая из промывки и перекристаллизации;
4) регенерация маточных растворителей;
5) сушка тетрила.

Схема процесса получения тетрила показана на фиг. 65 [16].

Получение сульфата диметиланилина. Диметиланилин постепенно (в течение 50—60 мин.) сливают при 35—45° в нейтрализатор *3*, куда предварительно заливают купоросное масло. По окончании слива дают выдержку (15 мин.) при 45—50°, затем отбирают пробу на анализ.

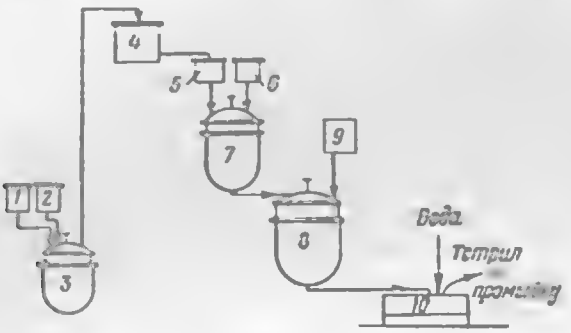
Раствор сернокислого диметиланилина должен иметь вид однородной прозрачной жидкости коричневого цвета и удельный вес 1,68—1,70. Общая кислотность раствора колеблется в пределах 83—84%. Состав раствора сернокислой соли диметиланилина (в %):

H_2SO_4 (моногидрат)	83,0—83,8
сернокислая соль диметиланилина	10,4—10,5
вода	5,8— 7,1

Нитрование сульфата диметиланилина. Сернокислый раствор сульфата диметиланилина медленно приливают в нитратор *7*, заполненный меланжем, подогретым до 40—45°. Скорость слива должна обеспечить подъем температуры за первые 5 мин. до 50° и за последующее время (1—1,5 часа) до 60°. Температура нитросмеси регулируется скоростью слива и охлаждением.

По окончании слива смесь выдерживают в течение 10 мин. при 58—60° и затем контролируют полученный тетрил по цвету (на контрольной рейке), тетрил, смоченный водой, должен иметь светло-желтый цвет. Если цвет продукта темно-желтый или красноватый, то это означает, что процесс нитрования не закончен и необходимо дать дополнительную выдержку, добавляя в нитратор небольшое количество меланжа.

В конце приливания сульфата образуется пена вследствие обильного выделения газообразных продуктов окисления. Во время выдержки образование пены постепенно прекращается. В случае особенно обильного выделения пены необходимо прекратить подачу соли и вести тщательное наблюдение за температурой, не допуская ее подъема выше нормы. Иногда при сильном вспенивании полезно добавить немного меланжа, это снижает вязкость массы и облегчит удаление газов.



Фиг. 65. Схема получения тетрила из диметиланилина (ДМА).

1—мерник купоросного масла, *2*—мерник диметиланилина, *3*—нейтрализатор, *4*—сборник сернокислой соли, *5*—мерник сернокислой соли, *6*—мерник меланжа, *7*—нитратор, *8*—разбавитель, *9*—бак для воды, *10*—фильтр-воронка.

По окончании нитрования содержимое нитратора сливают тонкой струей в разбавитель *8*, наполовину заполненный водой. Разбавление ведут при интенсивном перемешивании и температуре не выше 50°.

Обработка тетрила. Разбавленную нитромассу спускают на фильтр-воронку, где тетрил отжимают от отработанной кислоты и промывают холодной водой. После промывки тетрил содержит 0,5—1% остаточной кислоты, в то время как тетрил, идущий на перекристаллизацию, должен содержать в случае перекристаллизации из бензола не более 0,15% кислоты, а из ацетона — не более 0,1% кислоты. Нужная кислотность может быть достигнута увеличением числа промывок холодной водой (до 6—7), однако тетрил после этого имеет низкую температуру затвердевания, поэтому его несколько раз обрабатывают в чанах с кипящей водой.

При одной и той же кислотности температура затвердевания тетрила в зависимости от способа промывки получается резко различной. Среднее повышение температуры затвердевания после кипячения составляет 1,4° (с 126,0 до 127,4°). В процессе промывки тетрила горячей водой и кипячения удаляются не только минеральные кислоты, но и кислые органические примеси, которые снижают температуру затвердевания тетрила. Тетрил, промытый только холодной водой, нельзя перекристаллизовывать так как при этом растворитель быстро насыщается примесями и требуется частая его замена.

Для ускорения промывки тетрила на некоторых заводах США следы кислот и другие примеси тетрила удаляют варкой в разбавленных растворах соды.

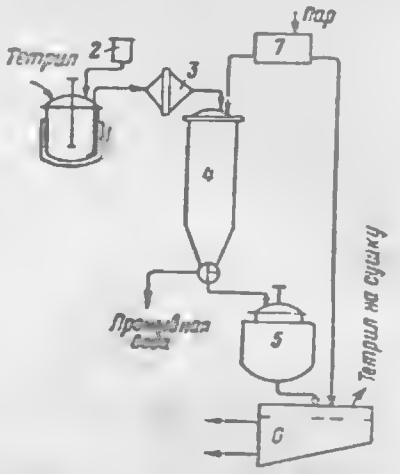
В техническом тетриле после водной промывки содержатся следующие примеси: динитромонометиланилин, тетранитрофенилметилнитроамин (метил-нитротетрил); продукты замещения ядер анилина, а также монометиланилина, всегда присутствующего в техническом диметиланилине.

лине, неорганические кислоты; минеральные соли и механические примеси, вносимые в тетрил с кислотами и промывной водой, продукты гидролиза тетрила и мета-нитротетрила.

Продукты низших степеней нитрования диметиланилина и продукты осмоления понижают восприимчивость тетрила к детонации и бризантность его. Продукты высших степеней нитрования обусловливают пониженную химическую стойкость тетрила (Некристаллизованный тетрил выдерживает пробу Абеля лишь несколько минут, а тетрил, перекристаллизованный из растворителя — десятки минут).

Наличие в тетриле механических примесей, попадающих в результате коррозии аппаратуры или недостаточной очистки воды, поступающей для промывки, повышает его чувствительность к механическим воздействиям, что также вызывает необходимость дальнейшей очистки тетрила путем его перекристаллизации.

Из большого числа растворителей, в которых тетрил растворим в большей или меньшей степени, практическое значение имеют лишь ацетон, бензол и азотная кислота. Лучшим растворителем является ацетон. Кристаллизованный из ацетона тетрил имеет высокую температуру затвердевания и образует кристаллы игольчатой формы, обладающие хорошей сыпучестью и представляющие поэтому особые удобства при снаряжении капсюлей-детонаторов. Кристаллизация из бензола дает тетрил с несколько пониженной температурой затвердевания. Продукт получается в виде мелких кристаллов и обладает плохой сыпучестью, что затрудняет применение его для снаряжения. Однако этот способ позволяет проводить промывку тетрила в виде раствора и поэтому имеет применение в промышленности [16].



Фиг. 66. Схема перекристаллизации тетрила из бензола.

1 — растворитель, *2* — мерник бензола, *3* — фильтр, *4* — промывной аппарат, *5* — кристаллизатор, *6* — вакуум-воронка, *7* — бак для горячей воды.

Очистку тетрила при помощи азотной кислоты описал Деверин [15]. Им показана хорошая растворимость тетрила в азотной кислоте и пригодность ее для целей кристаллизации тетрила. Существенным недостатком метода является трудность последующей отмывки тетрила от азотной кислоты.

Перекристаллизация тетрила из бензола показана на схеме фиг. 66 [16].

В растворитель *1* из мерника *2* загружают бензол и подают тетрил сырец. По окончании загрузки содержимое растворителя при перемешивании нагревают до 65—70° и выдерживают до полного растворения тетрила. Полученный раствор передавливают через фильтр *3* в промывной аппарат *4*, куда наливают горячую воду. Промытый раствор тетрила спускают в кристаллизатор *5*, предварительно нагретый до 30—35° во избежание образования корки кристаллов на холодных частях аппарата. После загрузки и десятиминутного перемешивания раствора при 65—68° дают охлаждение, медленно снижая температуру до 15—20° (за 3—4 часа).

По окончании кристаллизации содержимое кристаллизатора при работающей мешалке спускают на вакуум-воронку *6*. Тетрил отжимают и промывают один-два раза бензолом. Маточный бензол используют несколько раз. Из вакуум-воронок тетрил выгружают в мешки и отправляют на сушку. Образовавшуюся на стенках кристаллизатора корку тетрила удаляют маточным растворителем при температуре 70—75°.

Особенностью кристаллизации тетрила из ацетона является невозможность проведения водной промывки раствора, вследствие чего удаление кислых примесей из раствора тетрила в ацетоне исключено. При многократном использовании маточного раствора кислотность как тетрила, так и растворителя резко увеличивается. Уже при втором обороте маточного ацетона кислотность тетрила до промывки его спиртом (на вакуум-воронке) превышает 0,020%. После 12—13 оборотов маточного раствора кислотность тетрила повышается до 0,000—0,160%, а кислотность маточного ацетона достигает 1%. Поэтому тщательность отжима маточного ацетона от кристаллизованного тетрила в этом случае имеет еще большее значение для качества готового продукта, чем при кристаллизации из бензола. Особенно велико влияние на кислотность тетрила остаточного неотжатого маточного ацетона.

Удаление кислых примесей из тетрила достигается путем тщательного отжима маточного ацетона, а также применением для промывки кристаллизованного тетрила спирта.

Кристаллизация тетрила из ацетона проводится следующим образом.

Тетрил предварительно высушивают до влажности не более 0,4% (в случае перекристаллизации влажного тетрила количество ацетона резко увеличивается). В растворитель загружают чистый ацетон (или маточный ацетон с добавкой чистого) и тетрил. На 1 вес. ч. чистого ацетона загружают 1 вес. ч. тетрила. При использовании маточного ацетона на 1 вес. ч. тетрила загружают 1,4 вес. ч. маточного ацетона.

По окончании загрузки содержимое растворителя (при перемешивании) нагревают до 57—62° и выдерживают в течение 20 мин., после чего раствор через фильтр перегоняют из растворителя в кристаллизатор. В кристаллизаторе раствор медленно, в течение 3—3,5 час. (при перемешивании) охлаждают до 15—20°, затем содержимое кристаллизатора передают на вакуум-воронку для отжима маточного растворителя. После тщательного удаления маточного ацетона кристаллизованный тетрил промывают на вакуум-воронке спиртом, отжимают от спирто-ацетоновой смеси и направляют на сушку.

Маточный раствор используют в процессе кристаллизации до 13 раз и после насыщения его примесями подвергают разгонке.

Регенерация маточных растворителей. Маточные растворители после многократного использования насыщаются примесями, от которых их очищают путем разгонки. Для этого в разгонный куб загружают маточный бензол и при перемешивании подогревают глухим паром до 55—60°. При этой температуре в куб подают острый пар. Пары воды и бензола проходят через дефлегматор в холодильник, где конденсируются и собираются в приемник. Перегнанный бензол возвращают в цикл кристаллизации тетрила. Кубовые остатки охлаждают, спускают на вакуум-воронку, отжимают от воды и отправляют на сжигание. Перед разгонкой маточного ацетона его разбавляют водой до концентрации 40—45%. Массу перемешивают 40 мин. и спускают на вакуум-воронку.

Отжатый тетрил подвергают перекристаллизации. Отфильтрованный разбавленный ацетон загружают в разгонный куб и подогревают глухим паром. Пары ацетона проходят дефлегматор и холодильник. В интервале температур 62—70° отбирают первую фракцию, представляющую собой ацетон с концентрацией выше 92%. Этот ацетон используют вновь в качестве растворителя при кристаллизации тетрила. В интервале от 70—90° отбирают вторую фракцию, представляющую собой ацетон концентрацией 50—55%, который подвергают повторной разгонке. Кубовые остатки отжимают от воды и направляют на сжигание.

Сушка тетрила. Сушку кристаллизованного тетрила проводят в сушилках стеллажного типа или в вакуум-шкафах. Тетрил, кристаллизованный из бензола, сушат при 60—65° в течение 24—32 час., а кристаллизованный из ацетона — при 75° в течение 14—18 час. По окончании сушки тетрил просеивают через сито № 10, укупоривают и комплектуют в партии.

Тетрил должен удовлетворять следующим техническим требованиям [16]:

— внешний вид — кристаллический порошок без видимых на глаз механических примесей;

— цвет — светло-желтый, однородный по всей массе. Для тетрила, полученного при кристаллизации из бензола, допускается желтый цвет;

— температура затвердевания в °С — не менее 127,7;

— влага и летучие вещества в % — не более 0,02;

— нерастворимые в ацетоне примеси в % — не более 0,1;

— общая кислотность по H_2SO_4 в % — не более 0,01.

Виды брака тетрила: а) брак по температуре затвердевания исправляется промывкой на вакуум-воронке бензолом или ацетоном, или перекристаллизацией; б) брак по кислотности исправляется промывкой горячей дистиллированной водой на вакуум-воронке; в) брак по цвету — тетрил, имеющий зеленый цвет — исправить нельзя и продукт сжигают.

б) *Получение тетрила из хлорбензола и метиламина* [*16, 27, 28, 29, 30*]

Получение тетрила из хлорбензола и метиламина состоит из нескольких процессов: получение динитрохлорбензола, получение динитромонометиланилина и получение тетрила. Первые два процесса в Германии, где во время второй мировой войны использовали именно этот метод, осуществлялись на заводах, производивших полупродукты для красителей, а последний процесс — нитрование динитромонометиланилина — осуществлялся на заводе взрывчатых веществ.

Производство динитрохлорбензола описано ранее (см. стр. 201). Динитромонометиланилин получают конденсацией динитрохлорбензола с метиламином в водном растворе.

Метиламин можно получить нагреванием при 105—108° в течение 2,5 часов смеси хлористого аммония с формалином, при этом образуется $CH_3NH_2 \cdot HCl$ [20].

Реакцию конденсации проводят в присутствии едкой щелочи при 65—70°. Полученный продукт с температурой затвердевания 170—172° и влажностью 10% отправляют на завод взрывчатых веществ для нитрования до тетрила.

Схема получения тетрила из динитромонометиланилина показана на фиг. 67.

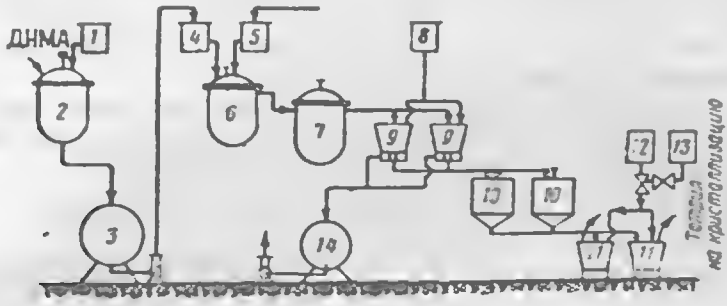
Для безопасного нитрования динитромонометиланилин переводят в сернокислую соль. С этой целью в ажитатор *2* с 2,5-кратным количеством серной кислоты (96—98% H_2SO_4) вводят динитромонометиланилин. Раствор сернокислой соли в серной кислоте подают одновременно с нитросмесью в основной нитратор непрерывного действия *6*. Температуру в основном нитраторе поддерживают 40°, в буферном 20°.

Из буферного нитратора *7* реакционная масса протекает поочередно на две вакуум-воронки *9*. В центре вакуум-воронки имеется закрываемое сверху разгрузочное отверстие. Из наполненной вакуум-воронки при помощи вакуума отжимается отработанная кислота, а через центральное отверстие тетрил смывают водой в один из двух ажитаторов *10* с мешалками и коническим дном. Здесь осадок размешивают с водой и суспензию спускают на две вакуум-воронки *11*, где осадок отжимают от воды и промывают сначала раствором соды и затем водой.

Отработанная кислота содержит примерно 60% H_2SO_4 и 7% HNO_3.

Сырой тетрил направляют на перекристаллизацию в другое здани Схема перекристаллизации показана на фиг. 68

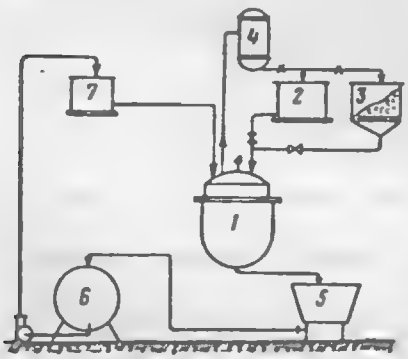
В кристаллизатор *1*, изготовленный из нержавеющей стали, из бака *7* заливают 200 *л* воды, в бак *2* — 80—90 *л* ацетона, а в бак *3* (на на ходящуюся на дне его сетку) загружают сырой тетрил Ацетон из бака *2* спускают в кристаллизатор *1* (на воду) и подогревают до кипения



Фиг 67 Схема получения тетрила из динитромонометиланилина (ДНМА).

1—мерник купоросного масла, *2* и *10*—аэмтаторы, *3*—приемник сернокислой соли, *4*—мерник сернокислой соли, *5*—мерник кислотной смеси, *6*—основной нитратор, *7*—буферный нитратор, *8* и *12*—баки для воды, *9* и *11*—вакуум воронки, *13*—бак для содового раствора, *14*—сборник отработанной кислоты

Пары ацетона направляют в холодильник *4*, из которого конденсат спускают в бак *3*, где ацетон растворяет тетрил, и раствор его стекает в кристаллизатор. После растворения всего тетрила, что происходит примерно за 3,5 часа, из холодильника ацетон направляют в бак *2* и нагрев продолжают до полной отгонки его из кристаллизатора. После этого содержимое последнего охлаждают до 20°. Отгонка и охлаждение занимают примерно 1,5—2 час. Затем в кристаллизатор *1* добавляют немного соды и массу спускают на вакуум-воронку *5*, тетрил отфильтровывают. Отжатая вода из приемника *6* передается в бак *7* и используется повторно



Фиг. 68. Схема перекристаллизации тетрила из ацетона.

1—кристаллизатор, *2*—бак для ацетона *3*—бак для тетрила, *4*—холодильник, *5*—вакуум-воронка *6*—приемник для воды *7*—бак для соды

Отфильтрованный и промытый тетрил сушат при температуре 70° в течение 15—18 час.

Температура плавления продукта—129,5°.

Техника безопасности. Производство тетрила является опасным.

Нитрование сернокислой соли диметиланилина сопровождается значительным тепловым эффектом. Температурный скачок вследствие прекращения перемешивания или охлаждения обычно заканчивается выбросом массы из нитратора и воспламенением ее. В случае снижения температуры скорость нитрования резко замедляется и создаются предпосылки для внезапного развития экзотермической реакции (вследствие накопления непрореагировавших компонентов), которая часто заканчивается воспламенением массы.

Для предупреждения этих явлений нельзя ускорять слив компонентов в нитратор до скорости, вызывающей подъем температуры выше допустимой Необходимо соблюдать правильное соотношение между пода

ваемыми в нитратор компонентами. При подъеме температуры, больше установленной по техпроцессу, нужно немедленно прекратить слив и усилить охлаждение. Если этими мероприятиями не удается остановить подъем температуры, то следует немедленно спустить содержимое нитратора в аварийный чан, заранее заполненный водой.

Мастерская нитрования должна иметь хорошую производственную вентиляцию, так как при работе выделяется большое количество вредных газов (окислы азота, пары диметиланилина).

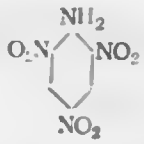
Неочищенный тетрил-сырец является малостойким. Это, в частности, затрудняет проведение нитрования в аппаратуре непрерывного действия. Если при периодической работе нитратор, а также другие аппараты после проведения операции тщательно промываются от продукта, то в непрерывно работающих аппаратах некоторая часть тетрила будет задерживаться значительное время на таких частях аппарата как змеевики, верхняя часть внутренней поверхности нитратора, крышка и др. С течением времени этот продукт будет разлагаться и может даже воспламениться. Реальной мерой борьбы с таким явлением пока что является периодическая остановка непрерывно работающей системы для промывки и очистки всех аппаратов.

Процесс кристаллизации тетрила также опасен, особенно это касается кристаллизации из ацетона, который легко воспламеняется и может с воздухом давать взрывчатые смеси.

Перед ремонтом необходимо тщательно очистить и промыть аппаратуру. В мастерской полностью должна быть исключена возможность образования пламени, поэтому необходимо обеспечить надежную изоляцию проводов, двигатели вынести в другое помещение, а освещение целесообразно давать наружное.

§ 3. Аналоги тетрила

2, 4, 6-Тринитроанилин (пикрамид)



представляет собой гигроскопичное кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 192—195°.

Для получения тринитроанилина исходят из орто- или пара-нитроанилина, который растворяют в 10 вес. ч. 95%-ной серной кислоты и затем нитруют смесью, состоящей из 1,5 вес. ч. калиевой селитры и 1[illegible] вес. ч. [illegible]5%-ной серной кислоты. Нитрование ведут при температуре 0—5°. По окончании слива массу оставляют до следующего дня и затем при 0° добавляют к ней 4,5 *л* насыщенного раствора поваренной соли. Пикрамид выделяется в виде мелких кристаллов. Его отжимают и промывают водой. Выход продукта составляет около 80% от теоретического. Пониженный выход объясняется частичным гидролизом продукта, при котором образуется аммиак и пикриновая кислота, сравнительно легко растворимая в воде:

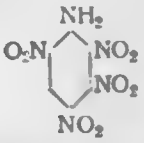
$$C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + NH_3.$$

Пикрамид может быть получен и из анилина путем предварительного перевода его в ацетанилид $C_6H_5NH \cdot COCH_3$, при нитровании которого не получается метанитропроизводного, как это имеет место при нитровании анилина, находящегося в растворе серной кислоты.

Взрывчатые свойства пикрамида: объем газообразных продуктов взрыва 724 *л/кг*, теплота взрыва 990 *кал/кг*, расширение в бомбе Трауцля 296 *мл*.

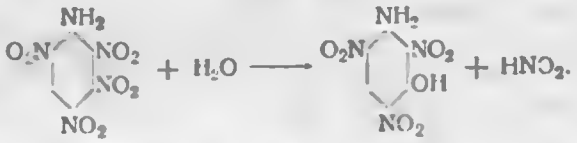
Тринитроанилин по взрывчатым свойствам близок к тринитроанизолу, но значительно уступает тетрилу (30). Практического применения в настоящее время пикрамид не имеет.

2, 3, 4, 6-Тетранитроанилин

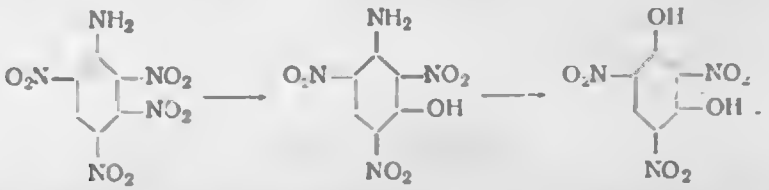


представляет собой желтый кристаллический продукт, плавящийся с разложением при 217—220°, удельный вес его 1,667. Прессованием достигается плотность 1,68. Тетранитроанилин практически не гигроскопичен, не растворим в воде и плохо растворим в обычных растворителях, может быть перекристаллизован из нитробензола.

Вода при обыкновенной температуре почти не взаимодействует с тетранитроанилином, при 50° реакция идет с заметной скоростью, а при кипячении весьма энергично происходит превращение его в тринитроаминофенол:



При нагревании с этиловым спиртом образуется тринитроаминофенетол. Нитрогруппа, стоящая в мета положении, легко и полностью удаляется при обыкновенной температуре в водноацетоновом растворе уксуснокислого натрия, при этом образуется также тринитроаминофенол. При действии КОН на тринитроаминофенол образуется тринитрорезорцин:



Стойкость тетранитроанилина удовлетворительна, он выдерживает пробу Абеля при 71° в течение 1 часа. Тетранитроанилин, изготовленный во время первой мировой войны, по истечении 9 лет хранения стал непригодным для использования и опасным для дальнейшего хранения.

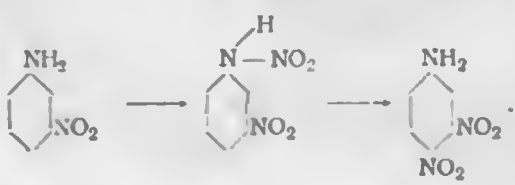
Температура вспышки его 222—223°. Чувствительность к удару значительно меньше, чем у тетрила. Расширение в бомбе Трауцля 480 *мл*, т. е. на 10—15% выше, чем у тетрила.

По мнению А. А. Солонины, подробно изучавшего свойства тетранитроанилина, последний может быть заменителем тетрила [23]. В США во время первой мировой войны был построен завод для производства тетранитроанилина, предназначавшегося для снаряжения детонаторов.

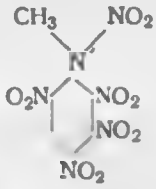
Тетранитроанилин согласно патенту Флершейма получают из мета-нитроанилина растворением 1 вес. ч. его в смеси, состоящей из 3 вес. ч. KNO_3 и 36 вес. ч. купоросного масла, при 60—70°. После смешения компонентов массу выдерживают при температуре 100°. Затем (по окончании реакции) охлаждают до 20° и продукт отфильтровывают. Выход продукта составляет 70% от теоретического.

А. А. Солонина проводил нитрование азотной кислотой, предварительно растворяя метанитроанилин в купоросном масле.

Нитрование мета-нитроанилина кислотной смесью проходит через стадию образования нитрофенил-N-нитроамина, который затем перегруппировывается в динитроанилин [31]:



2, 3, 4, 6-Тетранитрофенилметил-N-нитроамин (мета-нитротетрил)



был впервые получен Ромбургом в 1899 г. [12] путем растворения диметиланилина (1 вес. ч.) в купоросном масле (37 вес. ч.) и последующего приливания к охлажденному (до 2°) раствору смеси из азотной кислоты (1,2 вес. ч. 89,6% HNO_3) и купоросного масла (6 вес. ч.). Температура во время слива должна быть —2°. При этой же температуре массу выдерживают после слива кислот. В таких условиях образуется главным образом мета и пара нитродиметиланилин. Большое количество (37-кратное) концентрированной серной кислоты способствует увеличению выхода мета-изомера, из которого получается мета-нитротетрил.

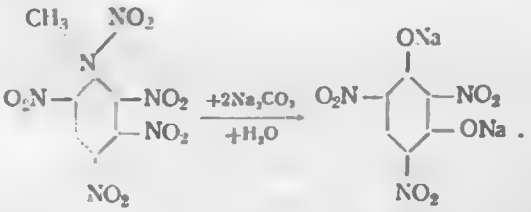
Полученный после выдержки раствор выливают в азотную кислоту (22,5 вес. ч. 89,6% HNO_3) и выдерживают в течение недели. Образующийся мета нитротетрил выкристаллизовывается из раствора, а получающийся одновременно тетрил остается в маточнике.

Выделившийся мета-нитротетрил отделяют от раствора, промывают водой и сушат.

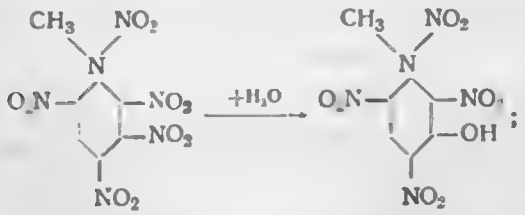
Как уже указывалось ранее, мета-нитротетрил получается и при других условиях нитрования сернокислой соли диметиланилина (условия получения тетрила). Однако основным источником образования его в последнем случае считают примесь монометиланилина в исходном диметиланилине.

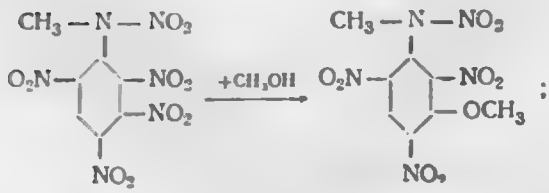
Мета-нитротетрил представляет собой белые с желтым оттенком кристаллы, имеющие температуру плавления 146°.

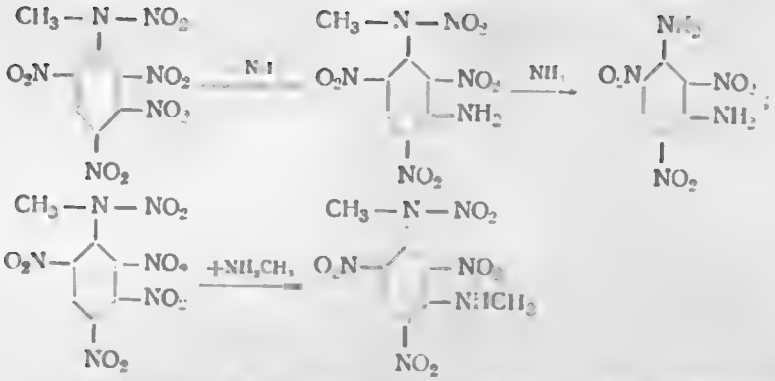
Нитрогруппа, стоящая в мета-положении, легко замещается при обработке водой на гидроксил. При обработке содой омыляется как нитрогруппа, стоящая в мета-положении, так и нитроаминная группа, в результате чего получается двунатриевая соль стифниновой кислоты:



Аналогичные реакции происходят также при действии других реагентов [32].

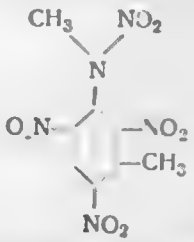




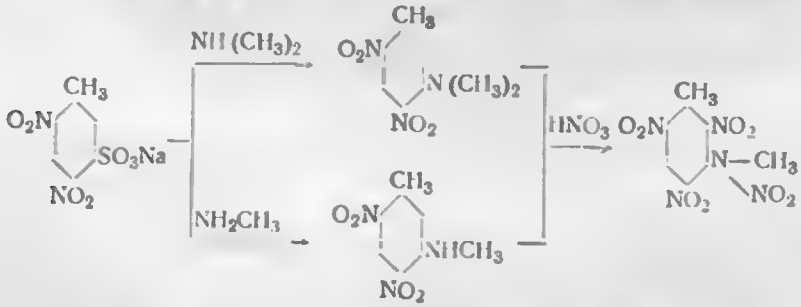


Продукт взаимодействия мета-нитротетрила с водой — тринитрооксифенилметилнитроамин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 187°. Оно хорошо растворимо в воде, спирте, бензоле и эфире. Наличие трех нитрогрупп в ядре тринитрооксифенилметилнитроамина придает водородному атому гидроксильной группы кислотный характер. При взаимодействии с металлами тринитрооксифенилметилнитроамин образует соли. В частности, при взаимодействии с железом он образует железную соль в виде кристаллического порошка темно-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде, ацетоне, спирте и не растворимую в бензоле, эфире, четыреххлористом углероде. При медленном нагревании кристаллы этой соли, не плавясь, обугливаются, при быстром — дают вспышку.

2, 4, 6-Тринитро-3-метилфенилметил-N-нитроамин (метилтетрил)



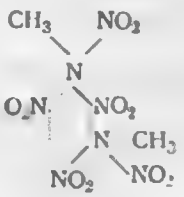
представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 101°. Впервые был получен Ромбургом в 1876 г. [33] нитрованием диметил-мета-толуидина. Дэвис [34] получил его из натриевой соли динитротолуолсульфокислоты



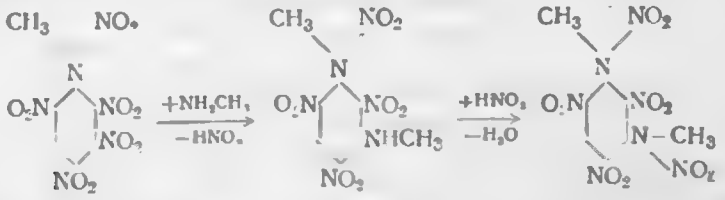
Аналогичный процесс разработан Т. Урбанским [16].

Метилтетрил может быть получен также из отхода тротилового производства, сульфитных щелоков (см. раздел «Производство тротила»)

2, 4, 6-Тринитро-1, 3-ди-(метил-N-нитроамино) бензол (дитетрил)

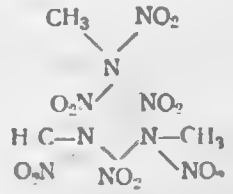


(а вернее, метил N нитроаминотетрил) представляет собой кристаллическое вещество температурой плавления 205°. Получен впервые Ромбургом в 1887 г. [35] нитрованием N, N'-диметил-мета-фенилендиамина. Более удобен метод получения из тетранитрометил-N-нитроамина, разработанный Ван Дуином [32]):

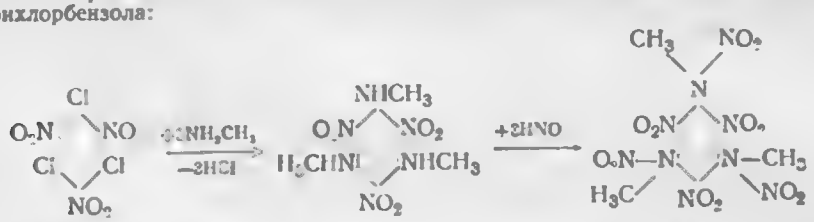


По взрывчатым свойствам это вещество практически равно тетрилу, однако оно более чувствительно к механическим воздействиям. Дитетрил взрывается при падении 2 *кг* груза с высоты 21—26 *см* (для тетрила 49—51 *см*) [16]. Температура вспышки дитетрила 214°.

2, 4, 6-Тринитро-1, 3, 5-три-(метил-N-нитроамино)-бензол



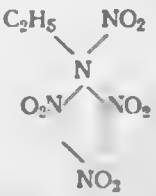
Тритетрил, а вернее диметил-N-нитроамино-тетрил представляет собою кристаллическое вещество с температурой плавления 280° (плавится с разложением); впервые его получил Бланксма в 1903 г [36] нитрованием 2, 4, 6-тринитро- 1, 3, 5-триметиламинобензола. Т Урбанский в 1937 г [37] предложил способ получения тритетрила из тринитротрихлорбензола:



Им же определены взрывчатые свойства этого продукта и показано, что тритетрил подобен тетрилу.

Таким образом, несмотря на то, что в молекуле этого вещества по сравнению с тетрилом вместо четырех имеется шесть нитрогрупп, улучшения взрывчатых свойств не наблюдается.

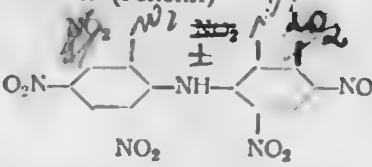
2, 4, 6-Тринитрофенилэтил-N-нитроамин (этилтетрил)

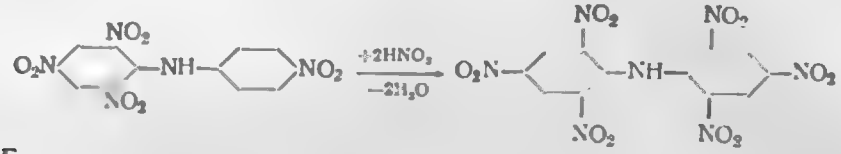


представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 96°. Впервые он получен Ромбургом в 1883 г. [33] нитрованием этиланилина. По своим свойствам продукт близок к тетрилу (взрывчатые характеристики его несколько ниже). Медар [38] показал, что фугасное действие этилтетрила в 1,04 раза больше, чем пикриновой кислоты.

Этилтетрил может быть получен конденсацией динитрохлорбензола с моноэтиламином и последующим нитрованием полученного динитросоединения серно-азотной кислотной смесью (50—60% H_2SO_4 и 40—50% HNO_3) при 40—50° [39].

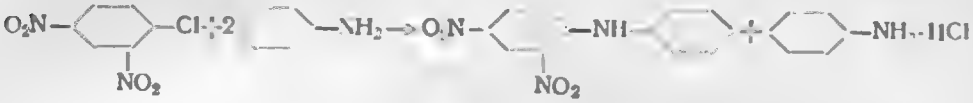
§ 4. Гексанитродифениламин (гексил)

Гексанитродифениламин  был впервые получен в 1874 г. Аустеном при нитровании пикрил-пара-нитроанилина:



Гием получил его при нитровании дифениламина Эти способы практического применения не нашли вследствие высокой стоимости получавшегося при этом гексила.

В 1913 г. Картер разработал нашедший практическое применение метод, основанный на реакции взаимодействия 2, 4-динитрохлорбензола с анилином, в результате которой получается динитродифениламин:



При нитровании его азотной кислотой получается гексил По этому методу в 1915 г. в Германии началось производство гексила.

В 1920 г. в США Маршал предложил получать гексил обработкой динитродифениламина серно-азотной кислотной смесью.

Свойства гексила. Гексил представляет собой желтый кристаллический порошок с температурой плавления 245° (при плавлении разлагается).

Гексил не растворим в обычных растворителях и в воде. Гигроскопичность его составляет 0,09% Его можно перекристаллизовать из ацетона, ледяной уксусной и концентрированной азотной кислот.

Благодаря присутствию шести нитрогрупп водородный атом аминогруппы имеет кислотный характер, что выражается в возможности замещения его на металл, т. е. гексил ведет себя, как кислота [10, 41]. Металлические соли его можно получить нагреванием водных или спиртовых растворов гидроокисей металлов или карбонатов с суспендированным в этих растворах гексилом. Металлические соли, за исключением аммониевой и магниевой, более чувствительны к механическим воздействиям, чем гексил. Наиболее чувствительна соль свинца. Однако вследствие практической нерастворимости гексила в воде образование солей в обычных условиях маловероятно.

При действии солнечного света гексил буреет. Стойкость его несколько меньше стойкости тротила, но выше, чем у тетрила. Температура вспышки также выше, чем у тетрила и равна 250° Чувствительность к удару ниже, чем у тетрила, но несколько выше, чем у пикриновой кислоты. Гексил более чувствителен к детонации, чем тетрил: предельный инициирующий заряд (смесь гремучей ртути с бертолетовой солью) для гексила 0,18 *г*, а для тетрила 0,20 *г*. Объем газообразных продуктов взрыва 675 *л/кг*, теплота взрыва 1080 *ккал/кг*, бризантность по Касту 4,9 *мм*, фугасность 320 *мл*. Скорость детонации гексила (при плотности 1,60) 7145 *м/сек*.

Гексил при действии на кожу вызывает дерматит. Пыль гексила раздражает слизистые оболочки рта, носа и действует на легкие.

Во время первой мировой войны гексил применяли с тротилом для снаряжения морских боеприпасов в виде смесей состава: 30—40% тротила

и 60—70% гексила. Плотность таких смесей 1,64—1,70. В США было предложено использовать гексил для детонаторов вместо тетрила. Во время второй мировой войны гексил в небольшом количестве изготовляли лишь в Германии, где его применяли в смеси с тротилом и алюминием для снаряжения морских боеприпасов (торпед и подводных мин). Взрывчатые свойства этих смесей приведены в табл. 79.

Таблица 79

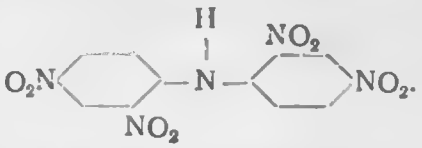
Смесь (тротил-гексил-алюминий)	Температура заливки °С	Плотность *г/мл*	Скорость детонации *м/сек*	Объем газов *л/кг*	Теплота взрыва *ккал/кг*	Фугасность *мл*	Бризантность по Касту *мм*
60/24/16	85	1,73	6840	610	1400	408	4,2
67/8/25	85	1,81	6600	468	1665	358	4,4

Получение гексила. Гексил можно получить нитрованием дифениламина в одну или две стадии. В первом случае дифениламин растворяют в серной кислоте и полученный раствор медленно приливают к концентрированной азотной кислоте. Во втором случае нитрование ведут в две стадии, используя в первой серно-азотную смесь состава: 60% HNO_3; 20% H_2SO_4; 20% H_2O, а во второй стадии смесь из 73% HNO_3, 25% H_2SO_4; 2% H_2O [42].

При получении гексила в заводском масштабе исходят из динитрохлорбензола и анилина, конденсацией которых получают динитродифениламин. Полученный продукт нитруют в две стадии до гексила.

Эти процессы разработаны в Германии Картером и в США — Маршалом. По способу Картера при конденсации в качестве среды используется спирт (2,5 вес. ч. на 1 вес. ч. динитрохлорбензола). На 1 моль динитрохлорбензола берут 2 моля анилина (1 моль идет на нейтрализацию HCl). К концу реакции масса становится густой и приобретает темно-красный цвет. Затем к ней добавляют воду, нейтрализуют мелом и после фильтрования промывают водой. Получается динитродифениламин с температурой плавления 150—154° (чистый плавится при 156—157°).

Нитрование до тетранитродифениламина производят 52%-ной азотной кислотой (8 вес. ч. на 1 вес. ч. продукта). Начинают подачу динитропродукта в азотную кислоту при 40° и заканчивают при 90—100°. При охлаждении выпадает растворенный в горячей HNO_3 тетранитродифениламин



Нитрование тетранитропродукта до гексила производят 98%-ной азотной кислотой, взятой в восьмикратном количестве по отношению к весу продукта. Смешение компонентов начинают при 40° и заканчивают при 90°. Отделяют гексил от отработанной кислоты на нутч-фильтрах. Там же производят и промывку гексила водой. После промывки гексил центрифугированием отжимают от воды и сушат при 70° в течение 36—48 час.

По способу Маршала конденсацию ведут в воде. Для этого 2 моля анилина и 1 моль динитрохлорбензола взмучивают в нагретой до 60° воде, взятой в трехкратном количестве по отношению к их общему весу. Массу

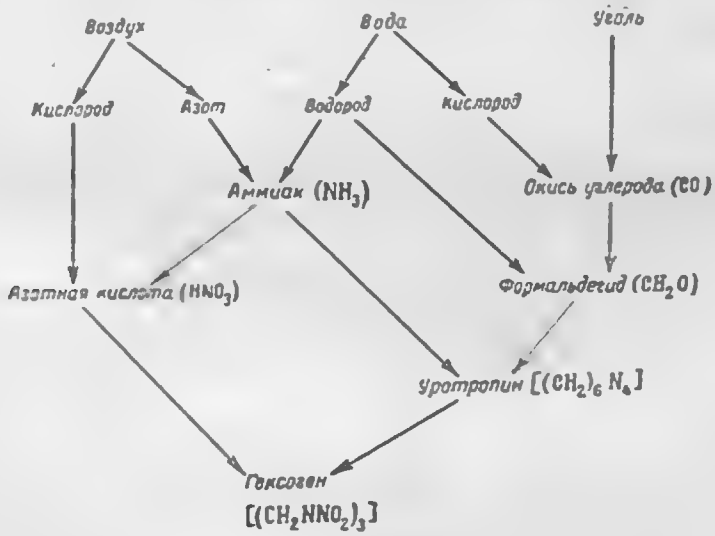
нагревают непрерывно перемешивая, при 80° в течение 1 часа. Динитродифениламин образуется в виде больших сростков красных иглообразных кристаллов. Для полного растворения солянокислого анилина массу перемешивают еще полчаса при 80°. Полученный динитродифениламин отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушат. Продукт получается с температурой плавления 148—152°

Нитрование ведут серно-азотной кислотной смесью. Одну часть динитродифениламина присыпают при 70° к четырем частям кислотной смеси состава: 30—45% HNO_3 и 40—50% H_2SO_4. Затем дают выдержку при 80—90°, по окончании которой массу охлаждают и фильтруют. Получают аморфное вещество коричневато-желтого цвета, которое нитруют до гексанитросоединения кислотной смесью состава 60% HNO_3 и 40% H_2SO_4, применяя 3,75 вес. ч. кислотной смеси на 1 вес ч. тетранитропродукта. Смешение компонентов производят при 70°, а выдержку при 90°. Продукт отфильтровывают, промывают и сушат. Полученный гексил имеет температуру плавления 238,5—239,5°.

В зависимости от способа производства гексил может получиться рыхлым, плотным или мелкокристаллическим.

Б. ГЕКСОГЕН И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

Гексоген, или циклотриметилентринитроамин, наряду с тэном является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ, принятых на вооружение во второй мировой войне всеми воевавшими странами. Причиной этого является высокая бризантность и стойкость гексогена, сравнительно простая технология производства и практически неограниченная сырьевая



Фиг. 69. Этапы получения гексогена.

база, так как исходное сырье — уротропин и азотная кислота в конечном счете получаются из угля, воздуха и воды, как это показано на фиг. 69.

Впервые гексоген был получен в 1897 г. Леице. В 1899 г. Геннинг [43] взял патент на способ получения его через динитрат уротропина, считая, что гексоген должен обладать лекарственными свойствами. В 1920 г Герц [44] предложил получать гексоген непосредственным нитрованием уротропина концентрированной азотной кислотой и показал, что он является взрывчатым веществом. С этого времени начинается исследование способов получения гексогена и изучение его взрывчатых свойств.

Уже к 1932—1933 г в Англии 45], а также, по-видимому, и в других странах началось производство гексогена по способу Герца в установках непрерывного действия В последующие годы и, особенно во время второй мировой войны, был разработан еще ряд способов производства гексогена.

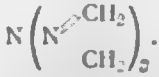
Производство гексогена во время второй мировой войны достигало в Англии 360 *т* в сутки [45], в США — 350 *т* в сутки, в Германии — 334 *т* в сутки. Всего за вторую мировую войну в Германии было изготовлено 113 000 *т* гексогена [46].

В Японии [47] гексоген применяли в смеси с тринитроанизолом (состав из 60% тринитроанизола и 40% гексогена) Гексоген в смеси с другими взрывчатыми веществами применяли в различных видах боеприпасов — артиллерийских снарядах, авиационных бомбах, подводных минах и торпедах. Большинство составов суррогатных взрывчатых веществ содержало 10—30% гексогена.

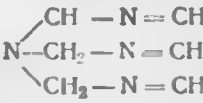
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения гексогена

Гексоген может быть получен нитролизом гексаметилентетрамина, или уротропина ($C_6H_{12}N_4$).

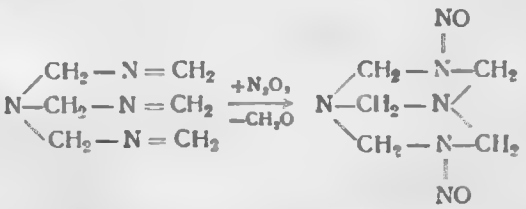
Последний был синтезирован Бутлеровым в 1859 г, считавшим, что уротропин имеет следующее строение:



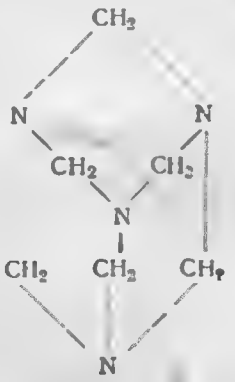
Позднее Лозекан на основании строения продукта взаимодействия уротропина с окислами азота, представляющего собой динитрозопентаметилентетрамин, предположил, что уротропин имеет следующее строение:



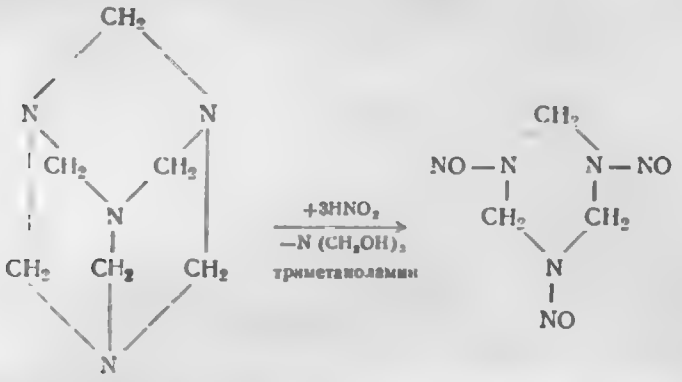
а реакция взаимодействия его с окислами азота протекает по схеме 48:



Дуден и Шарф, так же как и Лозекан, считают, что в молекуле уротропина все атомы азота равноценны — трехвалентны, но расположены не в плоскости, а в углах правильного тетраэдра:

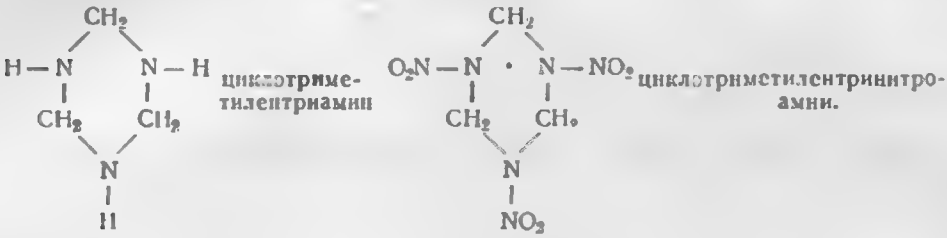


Это подтверждается реакцией взаимодействия уротропина с азотистой кислотой, при которой образуется тринитрозоциклотриметилентриамин:



По Бахману [49, 50], для образования динитрозопентаметилентетрамина требуется среда с pH = 3, а для тринитрозоциклотриметилентриамина — среда с pH = 1.

Исследования строения кристаллической решетки гексаметилентетрамина подтверждают правильность формулы Дудена и Шарфа, пользуясь которой можно получить структурную формулу гексогена. Гексоген при этом может рассматриваться как производное гипотетического циклотриметилентриамина:

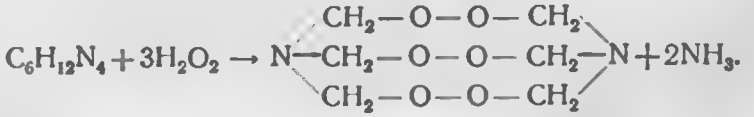


Уротропин представляет собой белый кристаллический порошок, сладковатый на вкус. Стоек при хранении на воздухе. При нагревании выше 100° небольшое количество его возгоняется с частичным разложением, причем образуется метиламин. В вакууме возгонка происходит при 230—270° почти без разложения. Растворимость уротропина при 20° в различных растворителях приведена в табл. 80.

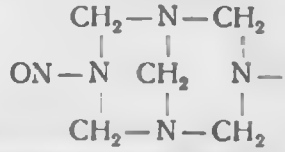
Таблица 80

Растворитель	Растворимость уротропина в 100 *г* растворителя *г*
Вода	167
Этиловый спирт абсолютный	2,89
Этиловый спирт 90%-ный	5,58
Бензол	0,23
Ксилол	0,14

Уротропин способен взаимодействовать с перекисью водорода в присутствии лимонной или азотной кислот, образуя гексаметилентрипероксиддиамин:



При действии на гексаметилентетрамин водного раствора нитрита натрия и серной кислоты получается динитрозопентаметилентетрамин [51]:



вещество нестойкое, полностью разлагающееся горячей водой по схеме

$$C_5H_{10}N_6O_2 + 3H_2O \rightarrow 5CH_2O + 2NH_3 + 2N_2.$$

Уротропин представляет собой слабое основание. Со слабой азотной и уксусной кислотами он дает соли, серная же и соляная кислоты разлагают уротропин по уравнению

$$C_6H_{12}N_4 + 4H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6CH_2O + 4NH_4HSO_4.$$

Уксусная кислота дает соль состава: $C_6H_{12}N_4 \cdot 3CH\,COOH$.

Азотная кислота в виде слабого спиртового раствора образует нитрат уротропина $C_6H_{12}N_4 \cdot HNO_3$, представляющий собой кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Водный раствор его имеет нейтральную реакцию. При действии слабой азотной кислоты (50%-ной) на водный раствор уротропина образуется динитрат уротропина $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$.

Динитрат уротропина можно получить двумя способами:

1) растворяют 1 вес. ч. уротропина в 2 вес. ч. воды, охлаждают раствор до 0–5° и прибавляют к нему постепенно при помешивании 0,9 вес. ч. 65%-ной азотной кислоты;

2) в 35%-ную азотную кислоту постепенно при перемешивании и охлаждении (до 5°) прибавляют сухой уротропин в количестве 1 вес. ч. на 2,5 вес. ч. кислоты.

И в том и в другом случаях из раствора выпадает белый кристаллический осадок динитрата уротропина, который отфильтровывают и промывают 50%-ным водным раствором спирта с эфиром. Выход 95% от теоретического.

Динитрат уротропина имеет температуру плавления 165° (при плавлении разлагается). Он легко растворяется в воде, раствор вследствие гидролиза приобретает сильно кислую реакцию и при стоянии разлагается с выделением формальдегида. Динитрат уротропина не растворим в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, четыреххлористом углероде.

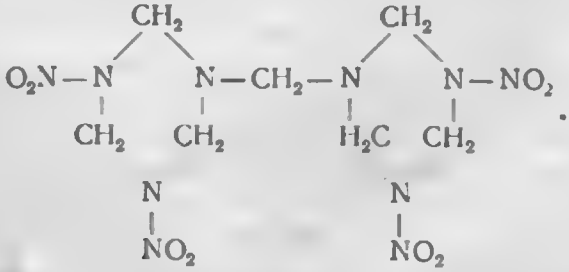
Динитрат уротропина является взрывчатым веществом, температура вспышки его 190°, расширение в бомбе Трауцля 190 *мл*, чувствительность к механическим воздействиям несколько выше, чем у тротила.

Образование динитрата уротропина, по-видимому, происходит при всех концентрациях азотной кислоты и мгновенно, но в концентрированной азотной кислоте он остается в растворе, где продолжается взаимодействие его с азотной кислотой, а в слабой кислоте выкристаллизовывается из раствора и выходит из сферы реакции.

Взаимодействие динитрата гексаметилентетрамина с концентрированной азотной кислотой при низких температурах (—50÷—60°) приводит к образованию нитрата 1, 3-динитро-1, 3, 5—триаза-*н*-пентана

$$NO_2NH \cdot CH_2N(NO_2)CH_2 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$$

и метилен-ди-1 (3, 5-динитро-1, 3, 5-триаза-циклогексана) [52]

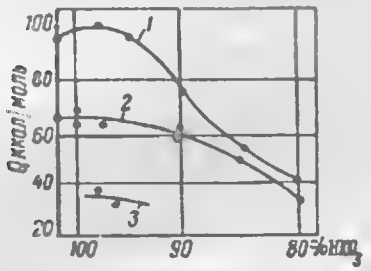


Растворимость динитрата в азотной кислоте зависит от температуры и концентрации кислоты. В 20%-ной HNO_3 растворимость его миниманаль-

на, при меньших и больших концентрациях азотной кислоты она увеличивается. При концентрации HNO_3 меньше 10% и больше 30% растворимость динитрата резко возрастает.

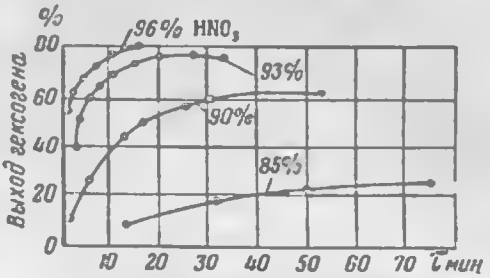
На воздухе динитрат уротропина медленно разлагается, происходит выветривание азотной кислоты. Динитрат гигроскопичен; кристаллы его содержат около 20% воды. При сушке влажных кристаллов вместе с кристаллизационной водой улетучивается азотная кислота. Сушка (обезвоживание) кристаллов на практике осуществляется промывкой их спиртом.

Из динитрата уротропина получается большин выход гексогена, чем из уротропина. Кроме того, на выход гексогена меньше влияет кон-



Фиг. 70. Влияние концентрации азотной кислоты на теплоту нитролиза уротропина и динитрата уротропина (ДНУ) (с учетом теплоты побочных процессов и гидратации).

1—нитролиз уротропина при 20°; 2—то же при —30°; *3* нитролиз динитрата уротропина при —30°.



Фиг. 71. Влияние концентрации азотной кислоты на скорость образования гексогена.

центрация азотной кислоты, модуль и содержание окислов азота в HNO_3.

При нитролизе уротропина до гексогена концентрированной азотной кислотой выделяется тепла 88 *ккал/моль*, а при нитролизе динитрата только 41,7 *ккал/моль* [53].

На фиг. 70 показана теплота реакции нитролиза уротропина и динитрата уротропина с учетом теплоты побочных процессов и гидратации при использовании на нитролиз азотной кислоты, различной концентрации [54].

Важным преимуществом динитрата уротропина как промежуточного продукта для получения гексогена является то, что его можно получить не только из уротропина, а также из формалина и аммиака, минуя стадию выделения из раствора и сушки уротропина. Предложен даже метод получения гексогена через динитрат уротропина, при котором исходными продуктами являются формалин, аммиак и азотная кислота, однако он не нашел применения вследствие растворимости динитрата уротропина в воде и недостаточной стойкости.

Азотная кислота концентрации от 60% до 80% разлагает уротропин, более концентрированная кислота превращает его в гексоген. С увеличением концентрации HNO_3 выход гексогена увеличивается (фиг. 71) [55]. Отсюда следует, что для получения гексогена необходимо применять азотную кислоту концентрации не ниже 93%.

Ни на одной кривой скорости (фиг 71) не наблюдается индукционного периода. Это показывает, что скорость процесса характеризуется скоростью реакции нитролиза, а не скоростью других процессов.

На выход гексогена существенно влияют окислы азота, которые вызывают окисление уротропина. При содержании в азотной кислоте около 4% окислов азота уротропин полностью выгорает и гексоген совсем не образуется. Поэтому для нитролиза применяют азотную кислоту, содержащую не более 0,5% окислов азота.

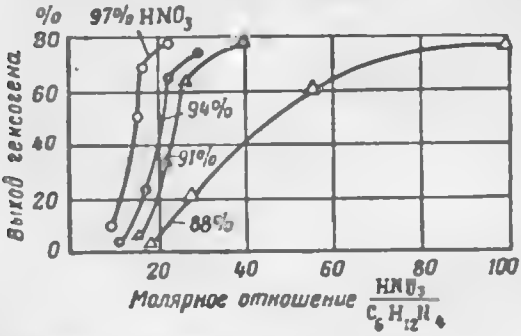
Оптимальная температура нитролиза уротропина азотной кислотой 10—20°, повышение ее способствует развитию окислительных процес-

сов и приводит к уменьшению выхода гексогена. Максимальный выход при этой реакции составляет около 80% по уротропину.

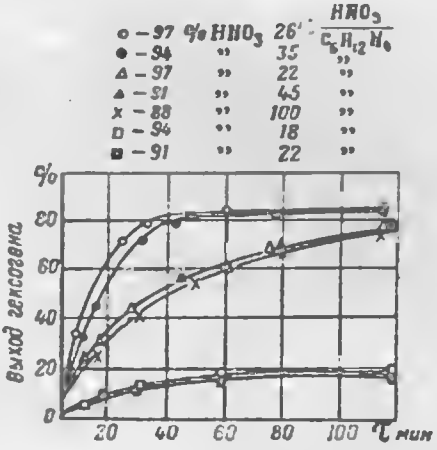
При очень тщательном проведении процесса, наблюдении за скоростью добавления уротропина (в целях устранения местного разложения) удалось получить выход 83%. Процесс проводился с использованием 21 моля 99,5—99,9%-ной HNO_3 на 1 моль уротропина при 20—25° в течение более 30 мин. По окончании смешения компонентов реакционная смесь выливалась в воду [49].

Установлено [56], что скорость нитролиза гексаметилентетрамина азотной кислотой увеличивается с увеличением модуля. На фиг. 72 показано влияние отношения $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$ на выход гексогена [56]. При всех концентрациях азотной кислоты, вплоть до 88%, получались максимальные выходы гексогена (около 80%) при условии достаточно высокого молярного отношения $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$. Минимальное молярное отношение для максимального выхода увеличивается примерно от 26:1 при 97%-ной кислоте до 110:1 при 88%-ной кислоте.

При соответствующем подборе молярного отношения $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$ можно получить одинаковую скорость нитролиза, применяя азотную кислоту различной концентрации, что наглядно видно на фиг. 73, где показана скорость образования гексогена при 0° и различных концентрациях азотной кислоты.



Фиг. 72. Влияние отношения $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$ на выход гексогена.



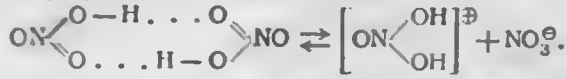
Фиг. 73. Влияние отношения $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$ на скорость образования гексогена.

При очень больших молярных отношениях $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$ выход гексогена прямо пропорционален количеству взятого уротропина и не зависит от концентрации азотной кислоты (более 88% HNO_3). На фиг. 74 показана эта зависимость, причем принято, что один моль гексогена образуется из трех молей HNO_3.

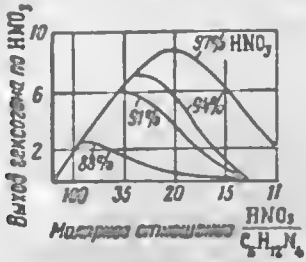
В практике высокие молярные отношения $\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4}$ резко удорожают стоимость гексогена и поэтому нитролиз уротропина проводят при молярном соотношении, равном 22—24, что соответствует 11—12 вес. ч. 98%-ной азотной кислоты на 1 вес. ч. уротропина. Такое количество азотной кислоты не обеспечивает максимального выхода, но повышение его за счет увеличения расхода азотной кислоты экономически нецелесообразно.

На основании того факта, что максимальный выход гексогена получается лишь при большом избытке азотной кислоты и что этот избыток резко увеличивается по мере снижения концентрации кислоты, А. Врум и С. Уинклер [56] делают вывод, что концентрация активного нитрующего агента, находящегося в кислоте невелика и уже

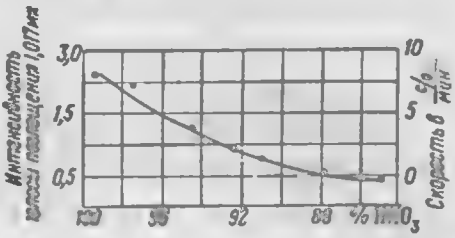
шается по мере снижения концентрации кислоты. Авторы считают, что активным нитрующим агентом является азотнокислый катион «нитроцидий» ион $NO(OH)_2^{\oplus}$, образующийся из бимолекулярной HNO_3 по уравнению



В пользу этого предположения они приводят график (фиг. 75), на котором кривая изменения концентрации «нитроцидного» иона совпадает с кривой скорости обра-



Фиг. 74. Влияние отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ на выход гексогена по расходу азотной кислоты.



Фиг. 75. Влияние концентрации азотной кислоты на концентрацию «нитроцидного» иона и начальную скорость образования гексогена.

Светлые кружки — величины Дальмона и Фремана, принимаемые как показатели концентрации «нитроцидного» иона; залитые кружки — начальная скорость образования гексогена при отношении

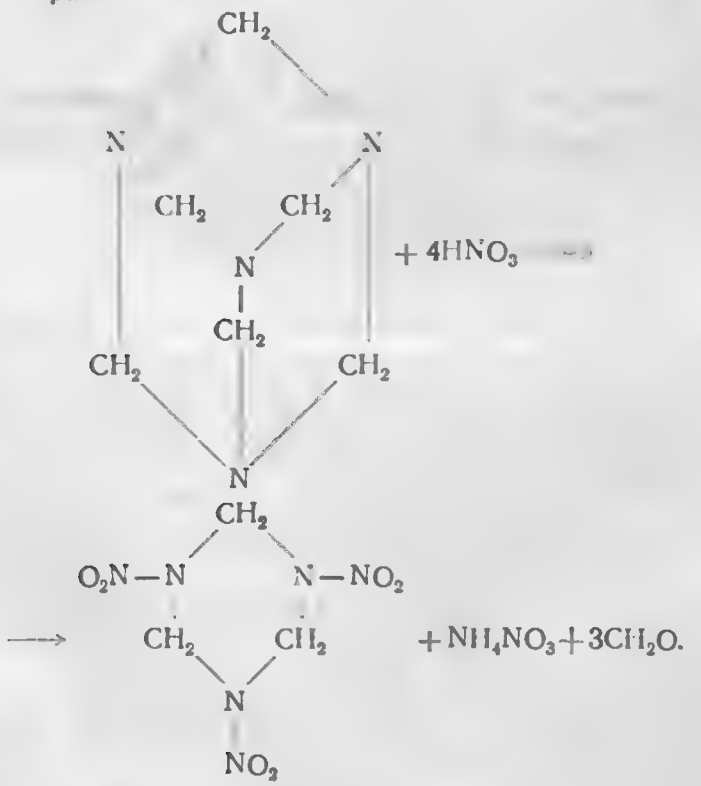
$$\frac{HNO_3}{C_6H_{12}N_4} = \frac{40}{0} \text{ и } t = 0°.$$

зования гексогена для различных концентраций азотной кислоты.

На фиг. 75 показано изменение интенсивности полосы инфракрасного спектра поглощения в 1,017 *мк* с концентрацией HNO_3 согласно определениям Дальмона и Фремана, которые приписывают эту полосу ассоциированным молекулам кислоты.

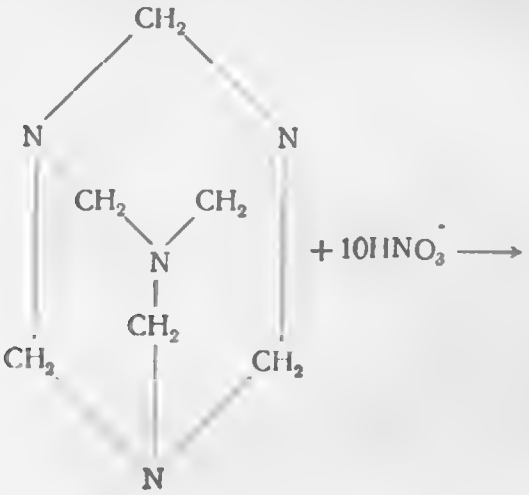
К аналогичному выводу приходит и Уинклер [57] на основе исследования нитролиза уротропина в уксусной кислоте.

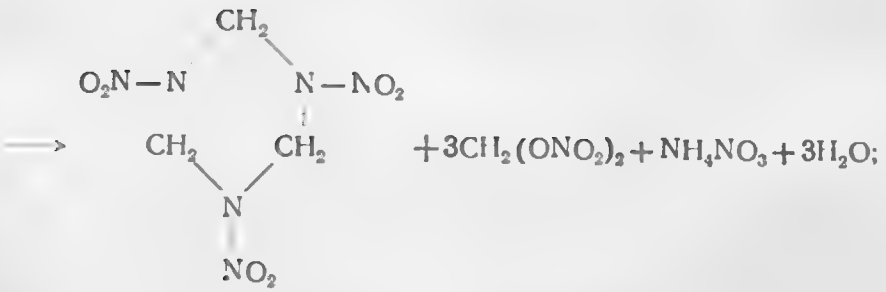
Реакция нитролиза уротропина может быть в общем виде написана следующим образом:

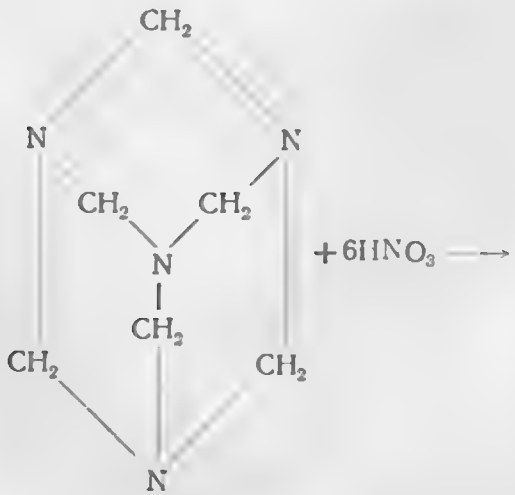


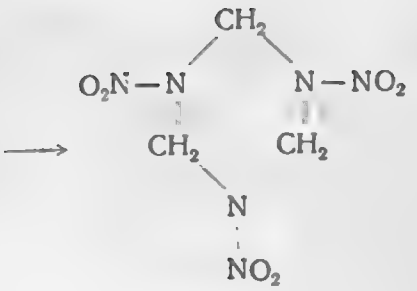
Однако малый выход гексогена и большой расход азотной кислоты свидетельствуют о том, что эта реакция значительно сложнее и сопровождается побочными процессами.

Хэйл и др. [58] считают, что таким процессом является гидролиз уротропина. Исследование побочных продуктов, образующихся при синтезе гексогена, показало присутствие в концентрированной отработанной кислоте некоторого количества метилендинитрата $CH_2(ONO_2)_2$ и азотнокислого эфира триметаноламина $N(CH_2ONO_2)_3$. На основании этого полагали, что нитролиз уротропина протекает по следующим схемам:

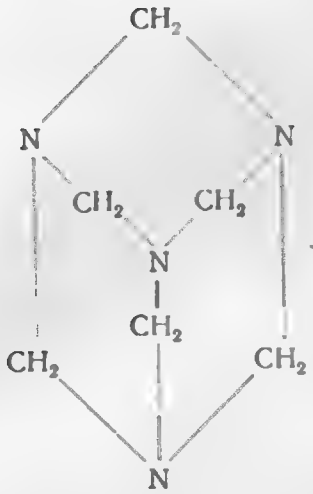








$$+N(CH_2ONO_2)_3+3H_2O;$$



$$+8HNO_3 \rightarrow 2N(CH_2ONO_2)_3+2NH_4NO_3.$$

Промежуточные продукты сравнительно стойки в концентрированной отработанной кислоте, но при стоянии или особенно при разбавлении водой они омыляются:

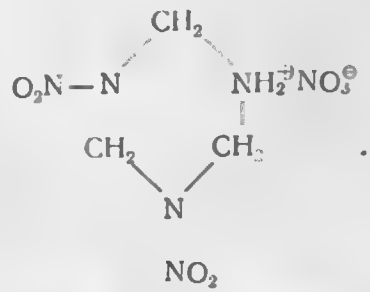
$$CH_2(ONO_2)_2+H_2O \rightarrow CH_2O+2HNO_3;$$

$$N(CH_2ONO_2)_3+3H_2O \rightarrow 3CH_2O+2HNO_3+NH_4NO_3.$$

Формальдегид обнаруживается в разбавленной кислоте по запаху и легко может быть отогнан из нейтрализованного раствора при нагревании.

Последние исследования не подтвердили приведенных схем. Оказалось, что побочные продукты имеют иной состав, а сам процесс идет ступенчато.

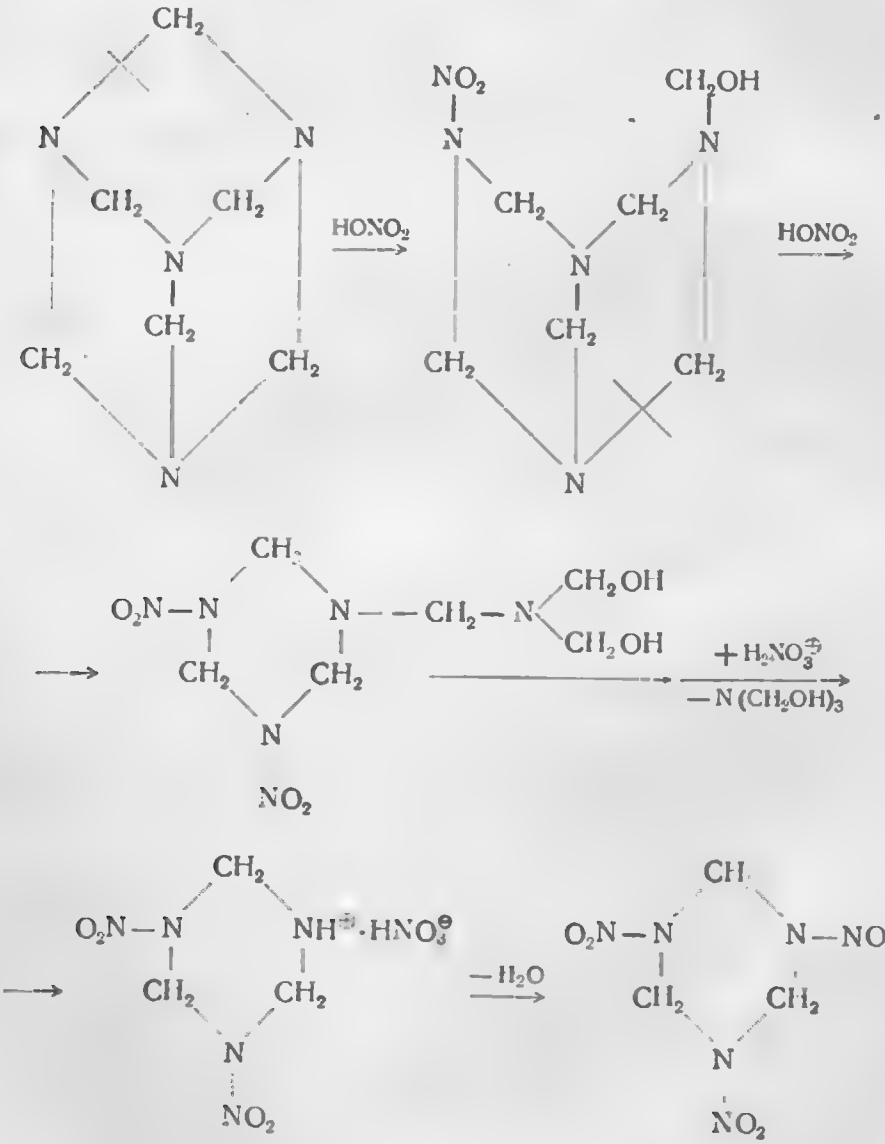
Врум и Уинклер [56], проведя нитролиз уротропина 97%-ной азотной кислотой при —40°, получили вещество с температурой плавления 98—99°, которое при дальнейшей обработке 94%-ной азотной кислотой превратилось в гексоген. Анализ показал, что вещество представляет собой 3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексан-1-нитрат (I)



Превращение его в гексоген происходило также при обработке суспензии в нитрометане фтористым бором или обработке раствором P_2O_5 в 88%-ной HNO_3.

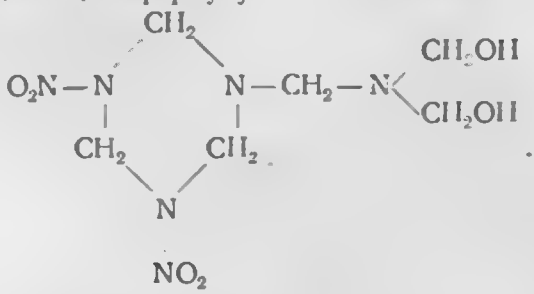
3,5-Динитро-1, 3, 5-триазациклогексан-1-нитрат по взрывчатым свойствам примерно равен гексогену, а чувствительность к удару у него несколько выше, чем у гексогена.

Авторы считают, что 3, 5-динитро-1-, 3-5-триазациклогексан-1-нитрат является промежуточным продуктом при нитролизе уротропина азотной кислотой, и что конечное превращение его в гексоген характеризует общую скорость процесса. Это превращение задерживается побочными продуктами реакции и может привести к полному разложению промежуточного продукта, что приводит к малому выходу гексогена. Схема реакции нитролиза уротропина согласно этим исследованиям следующая:



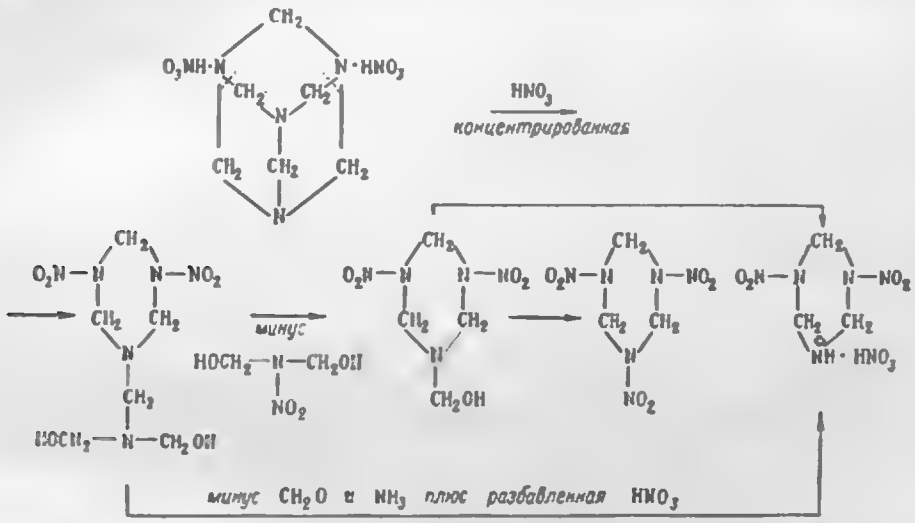
Берман и др. [79] не считают промежуточным продуктом синтеза гексогена 3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексан-1-нитрат. Образование его, по их данным, происходит во время разбавления реакционной массы

вследствие распада 1-диметилоламинометил-3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексана, имеющего формулу

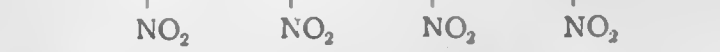


Распад последнего в концентрированной кислоте приводит к отщеплению диметилоламинной группы с переходом ее в диметилолнитроамид, а шестичленное кольцо дает 1-метилол-3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексан. Последнее соединение превращается в гексоген, но может также дать и 3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексан-1-нитрат.

Схема процесса выглядит как ряд реакций нитрования третичного амина:



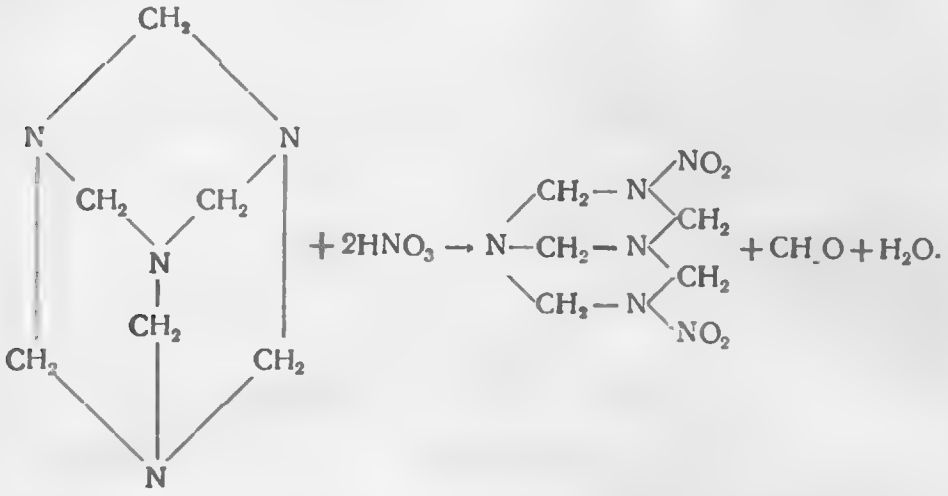
1-Диметилоламинометил-3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексан в не значительной степени при распаде дает линейное соединение 1, 9-дигидрокси-2, 4, 6, 8-тетранитро-2, 4, 6, 8-тетразанонан (дигидроксипентаметилентетранитроамин):



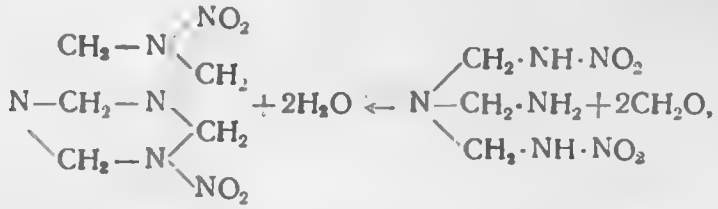
или, вернее, его азотнокислый эфир.

Чут и др [55] показали, что при взаимодействии уротропина с концентрированной азотной кислотой наряду с гексогеном образуется динитропентаметилентетрамин (температура плавления 198°). Выход продукта увеличивается при уменьшении времени реакции и при увеличении избытка HNO_3. Выходы динитропентаметилентетрамина и гексогена, по-видимому, взаимно связаны. Авторы предполагают, что это обусловлено одним общим исходным соединением, возможно, динитратом уротропина, первичное образование которого в реакции нитролиза уротропина до гексогена было показано на основании сравнения теплот нитролиза обоих продуктов [53, 54].

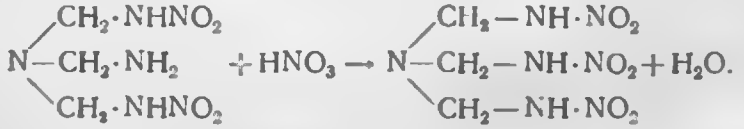
Согласно Черрионе [46] образование динитропентаметилентетрамина является первой побочной реакцией при нитролизе уротропина концентрированной азотной кислотой:



В растворе азотной кислоты динитропентаметилентетрамин ведет себя как двукислотное основание и преобразуется вначале в первичный нитроамин:

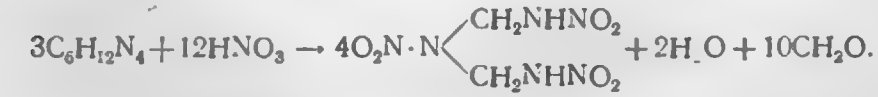


который затем превращается в динитротриаминотриметиламин. Последний в определенных условиях нитролиза преобразуется частично в тринитротриаминотриметиламин:



Это вещество относительно стойко на холоде, но при 60° разлагается, выделяя формальдегид и аммиак.

Одновременно с образованием динитропентаметилентетрамина и продуктов его превращения нитролиз уротропина сопровождается образованием тринитродиаминодиметиламина (ТДА) по реакции.



Этот продукт в отличие от предыдущего не растворяется в воде. Поэтому при выделении гексогена из нитромассы разбавлением водой выделяется и тринитродиаминодиметиламин, являющийся примесью нестабилизованного гексогена. В некоторых случаях количество этого вещества достигает 10%.

Тринитродиаминодиметиламин при низкой температуре медленно переходит в раствор, превращаясь в растворимый первичный нитроамид—метилендинитроамин:

$$O_2N\cdot N\begin{matrix}CH_2NHNO_2\\ CH_2NHNO_2\end{matrix} \rightarrow CH_2\begin{matrix}NHNO_2\\ NHNO_2\end{matrix} + CH_2O + N_2O.$$

При повышенной температуре (до 75—80°) процесс идет с более полным распадом по реакции:

$$C_3H_6N_6O_6 \rightarrow 2CH_2O + 3N_2O + H_2O.$$

Поэтому так называемая стабилизация гексогена представляет собой только разрушение тринитродиаминодиметиламина.

Третьим побочным продуктом нитролиза уротропина является метиленнитроамин (или нитрометанамин) $CH_2{=}N\cdot NO_2$ (мономер гексогена), который образуется в соответствии с реакцией

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 \rightarrow 4CH_2{=}N\cdot NO_2 + 2CH_2O + 2H_2O.$$

Это соединение существует только в растворе и легко разлагается по уравнению

$$CH_2{=}N\cdot NO_2 \rightarrow CH_2O + N_2O.$$

Черрионе рассматривает гексоген как тример метиленнитроамина, большую химическую стойкость которого приписывает его циклической структуре.

Черрионе указывает на следующие условия образования гексогена и сопровождающих его продуктов.

Гексоген образуется преимущественно при отношении уротропина к азотной кислоте 1 : 8—1 : 30 (или модуле 8—30) концентрации кислоты больше 95% и температуре нитролиза выше 10°; продукта не получается при модуле менее 4 или более 500 и концентрации азотной кислоты менее 85%.

Тринитродиаминодиметиламин образуется преимущественно при модуле 8—20, концентрации азотной кислоты более 97% и температуре свыше 10° при максимальном выходе около 10%, продукта не получается при модуле менее 4 или более 500 и концентрации кислоты менее 95%.

Динитропентаметилентетрамин образуется в более разбавленных кислотах, максимальный выход его достигается при 85%-ной кислоте и модуле ниже 10 (при модуле 5 выход составляет 65%). Выход увеличивается при снижении температуры нитролиза. Метиленнитроамин не образуется, если концентрация азотной кислоты меньше 97% или если модуль меньше 10. При повышении модуля до 300 метиленнитроамина образуется больше, чем гексогена, а при модуле 700—800 выход его достигает 70% по метиленовым группам. С повышением температуры выход продукта увеличивается.

Итак, выход тринитродиаминодиметиламина определяется практически теми же параметрами, что и выход гексогена. Однако максимальный выход этого продукта невелик (10%). Условия, препятствующие образованию динитропентаметилентетрамина и увеличивающие выход гексогена (концентрированная кислота и высокий модуль) являются наиболее благоприятными для образования метиленнитроамина, и наоборот. Максимальный выход гексогена получается в условиях, при которых кривые уменьшения выхода динитропентаметилентетрамина и увеличения выхода метиленнитроамина пересекаются. Одновременное образование динитропентаметилентетрамина, метиленнитроамина и гексогена является простым и убедительным объяснением малого выхода последнего, который имеет место при нитролизе уротропина азотной кислотой.

При действии слабой азотной кислоты на уротропин происходит либо гидролиз (при действии 80—90%-ной кислоты), либо образование соли (концентрация кислоты менее 80%). В первом случае образуются метилендиамин, триаминотриметиламин и диаминодиметиламин (максимальный выход этих соединений достигает 80%), во втором — динитрат уротропина. При очень малых концентрациях HNO_3 (менее 15%) выход динитрата уменьшается вследствие растворимости его в воде.

Гексоген, образовавшийся при нитролизе уротропина, будет почти полностью растворен в отработанной кислоте. С целью его выделения по-

лученный раствор необходимо разбавить до концентрации HNO_3 не более 60%, при которой растворимость гексогена весьма ничтожна. Разбавление водой можно осуществить двумя путями: или выливая полученный раствор в необходимое количество воды или приливая воду к раствору гексогена.

При первом способе гексоген выделяется в виде очень мелких кристаллов, что сильно затрудняет дальнейшую работу с ним (трудно фильтруется, забивает фильтры). При втором же способе отработанная кислота разбавляется водой постепенно и выделение гексогена происходит не столь быстро, что способствует образованию более крупных кристаллов его.

Этот способ несколько осложняется тем обстоятельством, что, кроме гексогена, в отработанной кислоте содержатся побочные продукты синтеза, разлагающиеся при разбавлении водой, как указано выше, до формальдегида. Формальдегид энергично окисляется азотной кислотой концентрации 60—65% и более, выделяющаяся при этом теплота реакции может разогреть нитромассу и вызвать разложение гексогена, поэтому разбавление следует вести, тщательно соблюдая соответствующий температурный режим.

На практике этот процесс осуществляется в аппаратах непрерывного действия [45, 60], поэтому раствор гексогена вливается одновременно с разбавляющей его водой в аппарат, заполненный разбавленной кислотой. Полученная в результате разбавления 50—60%-ная отработанная кислота нестабильна, так как содержит легко окисляющийся в этих условиях формальдегид. Для повышения стойкости отработанную кислоту нагревают до 60—65°, при этой температуре формальдегид полностью окисляется до CO_2. В производстве стабилизация отработанной кислоты путем нагревания производится одновременно с разбавлением ее водой [61].

Вильсон [62] запатентовал способ получения крупных кристаллов гексогена обладающих хорошей сыпучестью. Способ состоит в добавлении к нитрационной смеси (получаемой путем введения уротропина в концентрированную азотную кислоту) при помешивании и при температуре 65—70° слабой (50—70%) азотной кислоты содержащей небольшое количество нитрита натрия. При повышении температуры, регулируемой наружным охлаждением, побочные продукты начинают разлагаться. Газообразные продукты разложения, содержащие большое количество окислов азота, удаляются через вентиляционную систему и улавливаются в абсорбционных установках.

Уничтожение побочного продукта реакции — формальдегида окислением его азотной кислотой является одной из самых слабых сторон этого метода. Фактически выход гексогена из уротропина, считая по формальдегиду (из которого получен уротропин), составляет всего 35—40%; остальное окисляется, что обусловливает большой и непроизводительный расход азотной кислоты.

Этот недостаток несколько устраняется двухстадийным методом получения гексогена из уротропина или из формальдегида [63]. В первой стадии получают уротропин путем насыщения формалина (30%-ного раствора формальдегида) газообразным аммиаком:

$$6CH_2O + 4NH_3 \rightleftarrows C_6H_{12}N_4 + 6H_2O.$$

Уротропин при этом получается в виде 20—25%-ного раствора. При добавлении к раствору уротропина слабой азотной кислоты последний почти количественно выпадает из раствора в виде динитрата уротропина:

$$C_6H_{12}N_4 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3.$$

Таким образом, операция выпаривания заменяется операцией осаждения — более дешевой и производительной. По этому же принципу оказалось возможным регенерировать формальдегид из отработанной кислоты. Отжатые кристаллы динитрата уротропина после промывки

и сушки превращают в гексоген, используя на это только 5 вес. ч. концентрированной азотной кислоты.

Выход гексогена из динитрата примерно на 5% больше, чем из уротропина. Кроме того, выход гексогена может быть увеличен за счет формальдегида, содержащегося в разбавленной отработанной кислоте. С этой целью отработанную кислоту разбавляют при низкой температуре (15—20°), а затем для предохранения формальдегида от окисления, кислоту нейтрализуют аммиаком. При этом образуется уротропин и аммонийная селитра:

$$6CH_2O + 4NH_3 \rightleftarrows C_6H_{12}N_4 + 6H_2O;$$

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3.$$

Уротропин слабой азотной кислотой высаживается в виде динитрата уротропина. Отфильтрованная отработанная кислота представляет собой 50%-ный раствор аммонийной селитры и идет на упаривание.

В Германии во время второй мировой войны, кроме основного нитролизного метода, для производства гексогена применялся еще ряд методов [47].

При получении гексогена по методу «W» (предложен в 1934 г. Вольфрамом) исходным сырьем является формальдегид, который рядом последовательных реакций превращается в циклотриметилентринитрамин: сульфонат калия, так называемую «белую соль», и затем нитруется до гексогена. При этом имеют место следующие реакции:

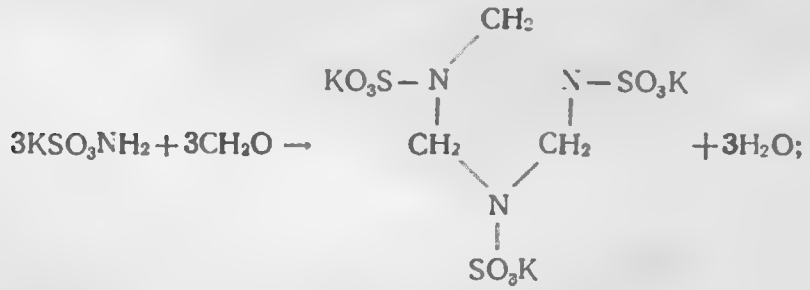
1) при действии аммиака на серный ангидрид образуется сульфаминовая кислота:

$$SO_3 + NH_3 \rightarrow HSO_3NH_2;$$

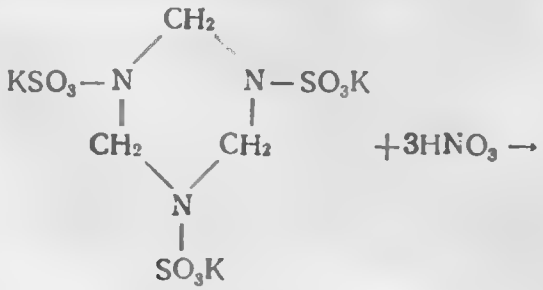
2) при взаимодействии сульфаминовой кислоты с карбонатом калия образуется калиевая соль сульфаминовой кислоты:

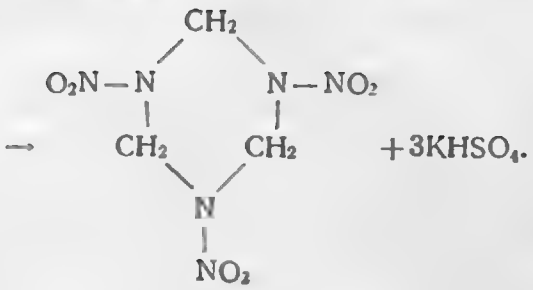
$$2HSO_3NH_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2KSO_3NH_2 + H_2O + CO_2;$$

3) далее идет конденсация калиевой соли сульфаминовой кислоты с формальдегидом с образованием «белой соли»:



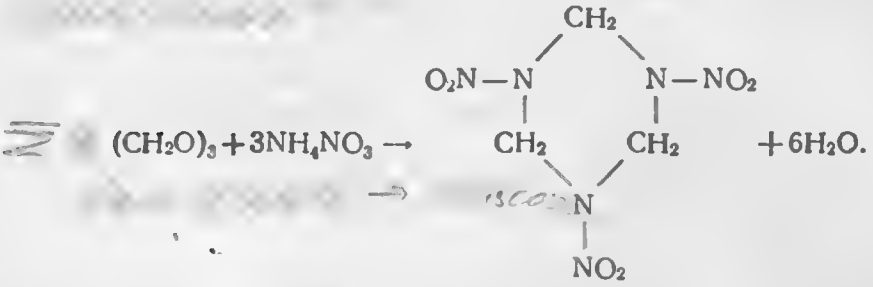
4) при действии концентрированной серно-азотной кислотной смеси на «белую соль» получается гексоген:





Выход гексогена составляет около 80% по отношению к израсходованному формальдегиду.

Метод «Е» (автором его является Эльбе) основан на конденсации параформальдегида с аммонийной селитрой до гексогена:



Реакция осуществляется в среде уксусного ангидрида, в который при энергичном перемешивании вносятся порошкообразные параформальдегид и сухая аммонийная селитра. Уксусный ангидрид связывает воду, превращаясь в уксусную кислоту.

Реакция идет лучше, если применять фтористый бор, который является одновременно и водоотнимающим средством и катализатором. Уксусный ангидрид предварительно насыщается фтористым бором, при этом образуется соединение $(CH_3CO)_2OBF_3$ [64]. Однако по этому методу получается гексоген с низкой температурой плавления вследствие содержания большего количества (до 20%) примесей.

Из продуктов реакции параформальдегида с нитратом аммония в ледяной уксусной кислоте был выделен динитрат гексаметилентетрамина [65]. Авторы считают, что он является промежуточным продуктом при образовании гексогена в этих условиях.

Метод «К» (автор Кноффлер) заключается в обработке смеси уротропина и аммонийной селитры концентрированной азотной кислотой. Образование гексогена, очевидно, идет по двум реакциям:

1) $C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 \rightarrow C_3H_6(NNO_2)_3 + 3CH_2O + NH_4NO_3$;

2) $3CH_2O + 3NH_4NO_3 \rightarrow C_3H_6(NNO_2)_3 + 6H_2O$,

или, суммарно:

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 \rightarrow 2C_3H_6(NNO_2)_3 + 6H_2O.$$

Выход гексогена по отношению к формальдегиду составляет 60%. Недостатком этого способа является большой дозировочный расход азотной кислоты и аммонийной селитры, что обусловливается малой пригодностью аммонийной селитры как конденсирующего средства.

При применении уксусного ангидрида в качестве водоотнимающего вещества улучшаются условия конденсации формальдегида с аммонийной селитрой. Одновременно имеет место более полное превращение HNO_3 в NO_2^+, являющегося активным нитрующим агентом [66]. Этот

метод в отличие от предыдущего назван «КА». Метод представлен в двух вариантах.

По первому варианту аммонийная селитра суспендируется в уксусном ангидриде и в эту суспензию одновременно прибавляют азотную кислоту и уротропин. Повышение выхода достигается использованием на нитрование вместо уротропина его динитрата.

Реакция идет по уравнению

$$C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3 + 2NH_4NO_3 + 2HNO_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2C_3H_6(NNO_2)_3 + 12CH_3COOH + 118\ ккал/моль.$$

В следствие незначительной растворимости гексогена в уксусной кислоте при 20° реакционную массу водой не разбавляют.

Во время второй мировой войны в США, Канаде и Англии гексоген получали по методу Бахмана-Росса, аналогичному немецкому «КА». Нитролиз уротропина азотной кислотой проводился в присутствии аммонийной селитры, уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Технологическое оформление процесса Бахмана несколько отличается от метода «КА» [67, 68, 69, 70]. Образование гексогена из уротропина, по Россу [70], происходит следующим образом:

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2C_3H_6(NNO_2)_3 + 12CH_3COOH;$$

при этом выделяется 140 *ккал/моль* тепла (энергия активации равна 12 *ккал*).

Реакция идет в несколько стадий и сопровождается образованием побочных продуктов, при определенных условиях могущих даже стать основными. Промежуточным продуктом реакции, по-видимому, является мононитрат уротропина [53, 71]

Уротропин почти мгновенно (в течение 5 сек при 35°) вступает в реакцию, при этом образуется одна молекула гексогена. Добавление NH_4NO_3 приводит к образованию второй молекулы гексогена [72, 73]. Это показывает, что вторая молекула гексогена образуется из продуктов расщепления уротропина и нитрата аммония.

Гексоген, полученный по методу Бахмана-Росса, содержит до 10% октогена (тетранитротетразациклооктана) [74].

С целью изучения механизма происходящих реакций был применен нитрат аммония с меченым атомом азота (N^{15}) в группе аммония ($N^{15}H_4NO_3$). Было найдено, что гексаметилентетрамин подвергается двум основным видам разложения, приводящим к образованию соединения, содержащего три атома аминного азота (гексоген) и соединения, содержащего четыре атома аминного азота (октоген). При большей кислотности среды и высокой активности применяемого нитрующего агента происходит расщепление первого вида, приводящее к получению гексогена, при низкой кислотности и низкой активности нитрующего агента — расщепление второго вида, приводящее к получению октогена.

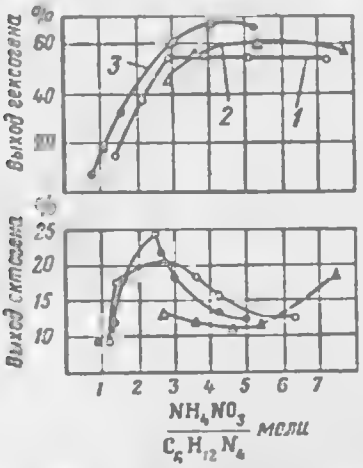
Таким образом, реакция получения гексогена тесно связана с реакцией получения октогена.

Эпштейн и Уинклер [75] определили зависимость выхода гексогена и октогена от количества введенной в реакцию NH_4NO_3 (фиг. 76). Авторы полагают, что уротропин превращается по крайней мере в два промежуточных соединения, причем из одного можно получить и гексоген и октоген, тогда как из другого получается только гексоген. Так, при более позднем добавлении NH_4NO_3 выход гексогена составляет не более 30%, в то время как задержка ввода NH_4NO_3 на выходе октогена не отражается.

Оптимальный выход гексогена (70% $C_6H_{12}N_4 \rightarrow 2C_3H_6(NNO_2)_3$) имеет место при молярном соотношении $C_6H_{12}N_4 : HNO_3 : (CH_3CO)_2O$ 1 : 5,2 : 20 и 2,7 молей NH_4NO_3. Дальнейшее увеличение количества NH_4NO_3 на выход гексогена практически не влияет. Оптимальный выход

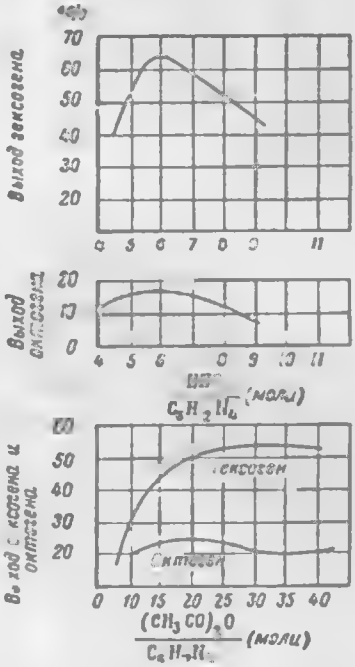
октогена (25% $C_6H_{12}N_4 \rightarrow$ 1. $C_4H_8(NNO_2)_4$) при тех же соотношениях $C_6H_{12}N_4$, HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ имеет место в присутствии 2,3 молей NH_4NO_3.

Количество азотной кислоты оказывает значительное влияние на выход гексогена и октогена. При соотношении $C_6H_{12}N_4 : (CH_3CO)_2O : NH_4NO_3 = 1 \cdot 20 \cdot 3$ оптимальный выход обоих продуктов получается в присутствии 6 молей HNO_3 (фиг 77). Одновременное увеличение количества NH_4NO сдвигает оптимальный выход гексогена и октогена к более высоким значениям (см. фиг. 76).



Фиг 76 Влияние количества NH_4NO_3 на выход гексогена и октогена.

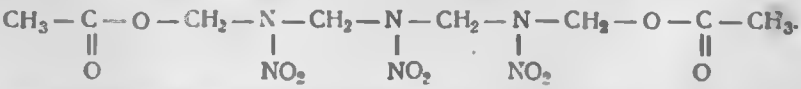
№ кривой	Молярные соотношения			
	CH_3COOH	HNO_3	$(CH_3CO)_2O$	$C_6H_{12}N_4$
1	194	5,2	20	1
2	194	9,5	20	1
3	104	5,2	20	1



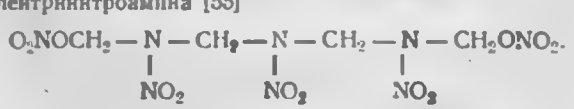
Фиг. 77. Влияние количества HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ на выход гексогена и октогена

С увеличением количества $(CH_3CO)_2O$ растет выход гексогена и для соотношения $C_6H_{12}N_4 : HNO_3 : NH_4NO_3 = 1 : 5,2 : 3$ достигает максимума при 15—20 молях $(CH_3CO)_2O$. Дальнейшее увеличение количества $(CH_3CO)_2O$ не приводит к повышению выхода гексогена. Выход октогена имеет максимум при 15 молях $(CH_3CO)_2O$ (см. фиг. 77)

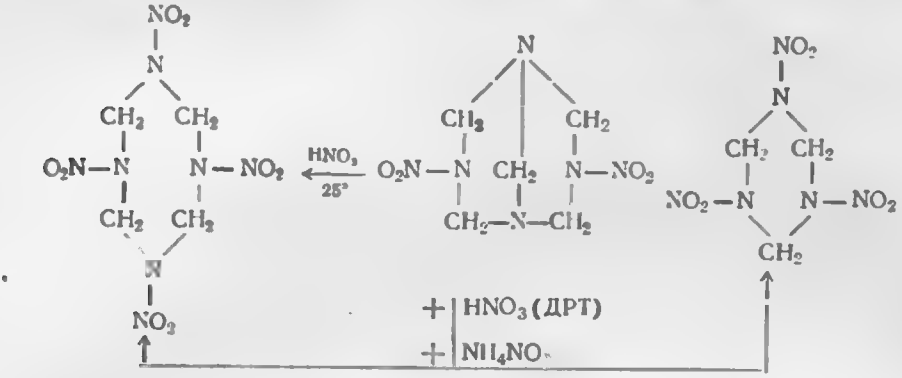
На основании исследований предложена следующая схема нитролиза уротропина азотной кислотой в присутствии аммонийной селитры и уксусного ангидрида (фиг. 78) [75]. Этапы *5*, *6* и *7* регулируют скорость процесса в производстве гексогена по реакции Бахмана-Росса. Если этап *5* устраняется путем замедления реакции присоединения нитрата аммония, то идет образование линейных продуктов, снижения же расхода азотной кислоты нет, так как вместо гексогена образуется диацетоксиметилентринитроамин [1], содержащий то же число нитрогрупп

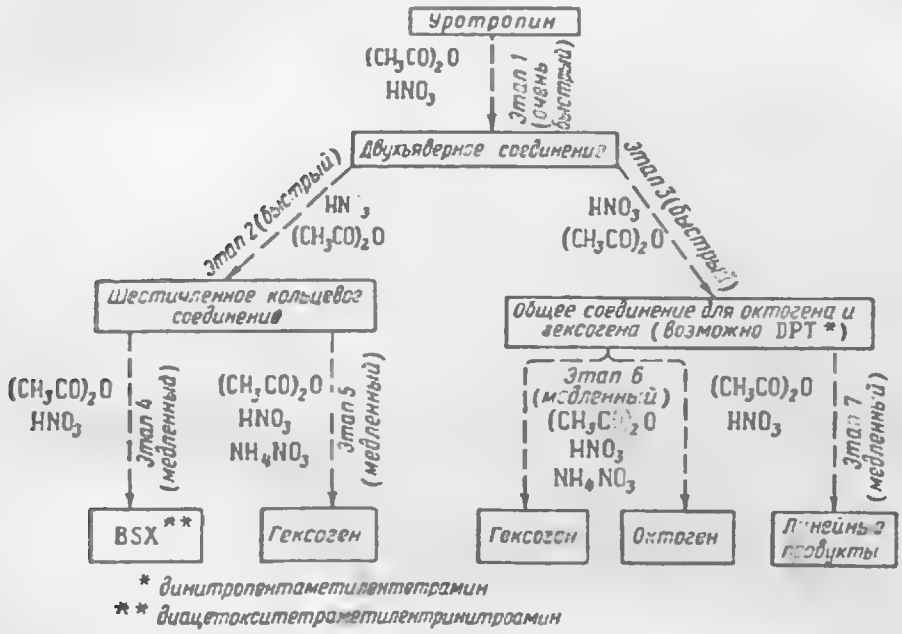


Замена уксусного ангидрида ангидридом азотной кислоты (при соотношении $C_6H_{12}N_4 : HNO_3 : N_2O_5 = 1 : 11,7 : 3,9$) приводит к образованию, наряду с гексогеном, динитрооксиметилентринитроамина [55]



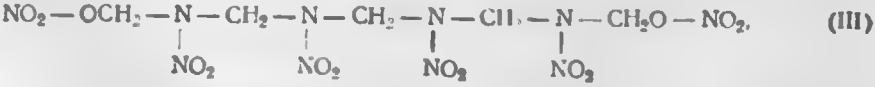
Чут и др [55] путем обработки динитрата уротропина уксусным ангидридом в течение четырех дней получили динитропентаметилентетрамин. Нитролиз последнего смесью 99,6%-ной азотной кислоты и NH_4NO_3 (с молярным соотношением 1,78 : 1) при 25° и 70—75° привел к образованию смеси из 52% гексогена и 17% октогена. Изменение соотношения между HNO_3 и NH_4NO_3 до 1 : 1 увеличивает выход гексогена до 57%, а выход октогена соответственно уменьшается [76]:



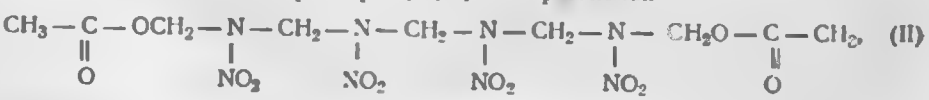


Фиг. 78. Нитролиз уротропина азотной кислотой в присутствии аммонийной селитры и уксусного ангидрида.

При обработке динитропентаметилентетрамина азотной кислотой, содержащей N_2O_5, при 0—25° выделено линейное соединение 1,9-динитроокси-2, 4, 6, 8-тетранитро-2, 4, 6, 8-тетразанонан (III):



который при действии раствора ацетата натрия в уксусной кислоте превращается в 1,9-диацетокси-2, 4, 6, 8-тетранитро-2, 4, 6, 8-тетразанонан



полученный ранее Беннетом и др. [77].

1,9-Диацетокси-2, 4, 6, 8-тетранитро-2, 4, 6, 8-тетраазанонан можно получить непосредственно из динитропентаметилентетрамина обработкой его смесью HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ при 44°. Добавлением в эту систему NH_4NO_3 при 65—70° реакцию направляют в сторону образования гексогена [74].

Маркус и Униклер [78] также получили диацетокси-2, 4, 6, 8-тетранитро-2, 4, 6, 8-тетраазанонан из динитропентаметилентетрамина через промежуточный продукт: 2-ацетоксиметил-4, 6, 8-тринитроциклотетраметилентетрамин (PHX):

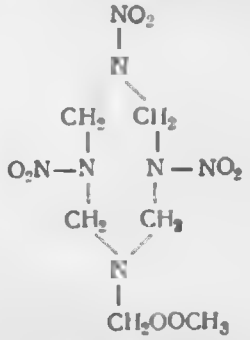
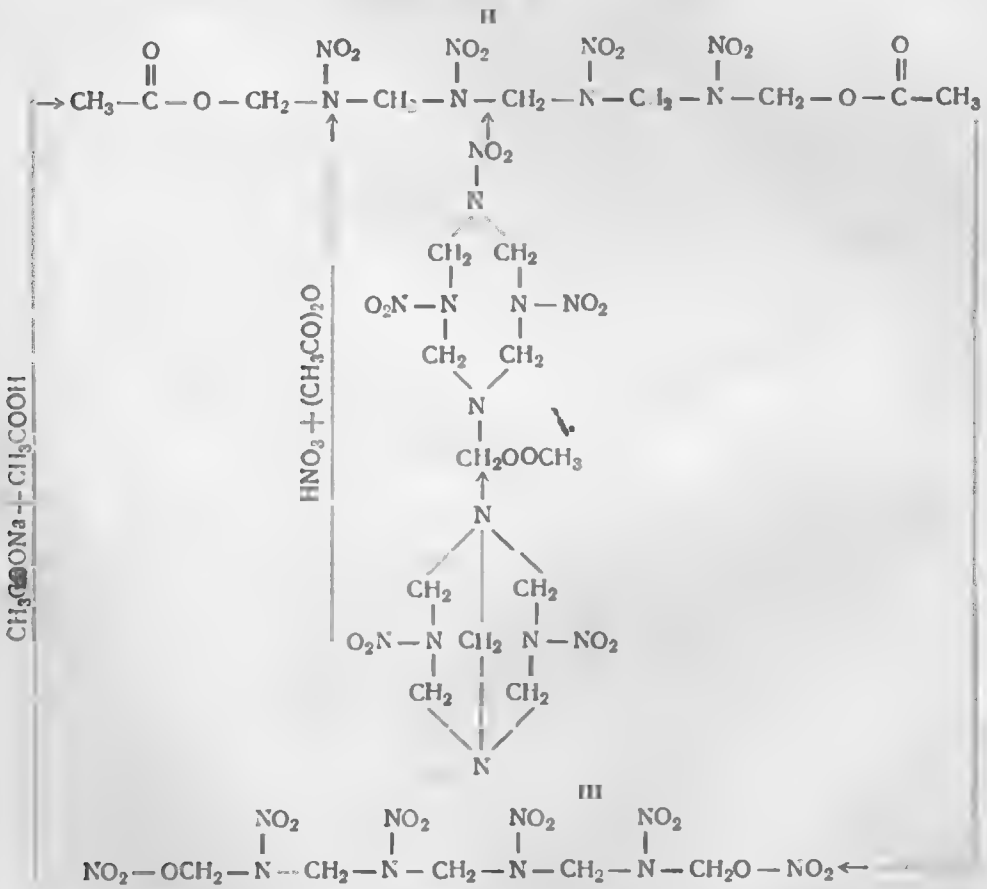


Схема Маккея и др. [76] выглядит следующим образом:



Образование октогена в присутствии нитрата аммония в растворе системы HNO_3—$(CH_3CO)_2O$ означает, что NH_4NO_3 либо облегчает удаление формальдегида, либо препятствует этерификации. Эффекты, по-видимому, взаимно связаны. Так, например, известно, что когда нитрат аммония растворяется в этой смеси то температура реакции должна быть повышена до 60—70°, прежде чем азотная кислота станет эффективной для этерификации или для нитролиза. Повышение температуры, по-видимому, необходимо для отщепления формальдегида.

Таким образом, схемы Чута [55]), Мажеа, Ричмонда и Урайта [77] с дополнением Маркуса и Уинклера [78] подтверждают правую часть общей схемы Эпштейна и Уинклера [75].

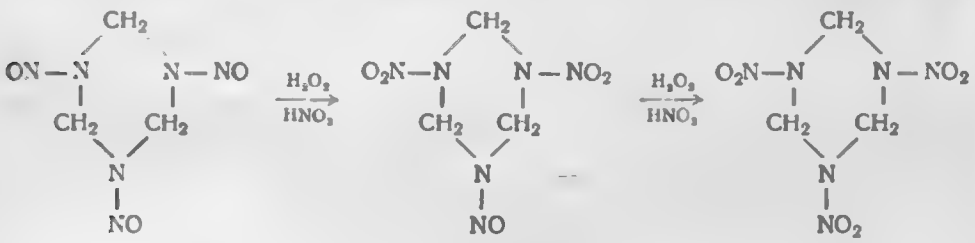
В литературе описан еще ряд методов получения гексогена, не нашедших пока практического применения.

Предложены [79, 80] способы получения гексогена, якобы дающие выход 90%, путем обработки уротропина азотной кислотой по первому патенту — в присутствии P_2O_5, по второму патенту — в присутствии уксусного ангидрида, аммонийной селитры и азотнокислого лития.

Уротропин (1 моль) прибавляют в течение 25 мин. при 65° к смеси HNO_3 (4,25 молей), NH_4NO_3 (4,16 молей), $(CH_3CO)_2O$ (6,7 молей) и $Li(NO_3)_2$ (2,58 молей).

Цезар и Голдфранк [81] предложили получать гексоген нитрованием уротропина раствором N_2O_5 в хлороформе, четыреххлористом углероде или дихлорпропилене. Нитролиз по этому способу согласно утверждению авторов можно проводить как периодическим, так и непрерывным методом; и в том и в другом случаях выход продукта высокий.

Интересный метод приготовления химически чистого гексогена разработан Брокманом и др. [82]. Исходным продуктом является 1, 3, 5-тринитрозо-1, 3, 5-триазациклогексан, который приготовляется из уротропина. Нитрозосоединение бурно реагирует (с воспламенением) с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре. При температуре же —40° реакция идет спокойно. Авторы проводили окисление смесью из восьмидесятидвух эквивалентов 99%-ной HNO_3, трех эквивалентов H_2O_2 и 3,7 эквивалентов H_2O (в полученной смеси концентрация HNO_3 составляет 92—94%). Этот раствор охлаждали до —40° и к нему постепенно при энергичном перемешивании присыпали один эквивалент нитрозосоединения, которое при этом растворялось. При выливании полученного раствора в лед выпадал светло-желтый осадок 1-нитрозо-3, 5-динитро-1, 3, 5-триазациклогексана. Когда этот продукт возвращали в ту же окислительную смесь при —40° и раствору давали возможность нагреться до 20°, то он превращался в химически чистый гексоген с температурой плавления 204°. Выход продукта составлял около 75% от теоретического. Таким образом, реакция превращения 1, 3, 5-тринитрозо-1, 3, 5-триазациклогексана в гексоген протекает следующим образом:



Свойства гексогена. Гексоген представляет собой белые кристаллы без запаха и вкуса. Как показали последние исследования, он является сильным ядом [83], поэтому при работе с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Удельный вес гексогена — 1,816, гравиметрическая плотность 0,8—0,9 *кг/л*. Прессованием под давлением 2000 *кг/см*^{2} достигается плотность 1,73. Температура плавления 204,5—205° [82]. Технический продукт, полученный прямым нитролизом уротропина азотной кислотой, плавится при 202°, что соответствует содержанию примесей около 1%. Кипячением с азотной кислотой температура плавления гексогена может быть поднята до 203,5°, а многократная перекристаллизация его из уксусной кислоты повышает температуру плавления до 204,5—205° [82]. Теплоемкость гексогена 0,30 *кал/г*°С, теплота кристаллизации 21,3 *ккал/моль* [84].

Гексоген негигроскопичен, плохо растворим в воде, эфире, спирте, хлороформе и слабой азотной кислоте. Хорошо растворим в ацетоне и концентрированной азотной кислоте. Растворимость гексогена в различных растворителях [85, 86] приведена в табл. 81 и 82.

Растворимость гексогена в кипящем бутилацетате составляет 7,8%.

В табл. 83 приведены данные по растворимости гексогена в анилине и в мононитротолуоле, в табл. 84 — растворимость в ряде новых растворителей [87].

Таблица 81

Растворитель	Температура °С	Растворимость гексогена в 100 г растворителя г
Вода	15	0,01
»	100	0,15
Ацетон	20	7,413
»	53	17,50
Этиловый спирт	20	0,104
Метиловый спирт	21	0,187
Бензол	21	0,015
Толуол	18	0,032
Хлороформ	20	0,008
Эфир безводный	20	0,038
CS_2 и CCl_4	18	не растворяет
Циклогексан	25	12,7
»	97	27,0
Нитробензол	25	1,5
» »	97	12,4

Таблица 82

Концентрация HNO_3 %	Растворимость гексогена %
93	12,5
80	2,2
70	0,44
60	следы

Таблица 83

Температура в °С	30	40	60	80	95	108	135	140	154
Растворимость в анилине в %	0,40	—	2,55	3,65	4,20	—	4,74	—	5,12
Растворимость в мононитротолуоле в %	—	1,93	3,81	—	9,03	12,22	27,4	29,43	—

Таблица 84

Растворимость гексогена при температуре °С	Растворители						
	Целлозольв	Метилцеллозольв	Карбитол	Метилкарбитол	Ацетаткарбитол	Бутилкарбитол	Диметилформамид
25	1,6	2,8	2,6	3,1	1,5	1,6	31,9
100	9,3	13,3	10,0	13,5	7,9	6,4	71,1

Примечание. Целлозольв—моноэтиловый эфир этиленгликоля $CH_2(OH)CH_2(OC_2H_5)$; метилцеллозольв—монометиловый эфир этиленгликоля $CH_2(OH)CH_2(OCH_3)$; карбитол—моноэтиловый эфир диэтиленгликоля $CH_2(OH)CH_2—O—CH_2—CH_2(OC_2H_5)$; метилкарбитол—монометиловый эфир диэтиленгликоля $CH_2(OH)CH_2—O—CH_2—CH_2(OCH_3)$; ацетаткарбитол—монометиловый эфир диэтиленгликоль моноацетата $(CH_3COO)\cdot CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2(OCH_3)$; бутилкарбитол—монобутиловый эфир диэтиленгликоля $(C_4H_9O)\cdot CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2(OH)$.

Гексоген кристаллизуется из ацетона в моноклинической системе, из азотной кислоты — в тетрагональной системе.

В табл. 85 показаны эвтектические смеси, образуемые гексогеном с другими органическими веществами [86].

Таблица 85

Органическое вещество	Количество гексогена в эвтектике %	Температура затвердевания эвтектики °С
Пара-нитротолуол	около 0,5	50,4
Пара-нитроанизол	около 0,5	50,9
α-Нитронафталин	около 1,5	55,4
Мета-динитробензол	8	85
α-Тринитротолуол	2,5	78,6
1,3,5-Тринитробензол	около 3,3	113,8
Пикриновая кислота	12	112,9
Тетрил	10	118,1
Диметилдифенилмочевина	17	112,4
Диэтилдифенилмочевина	3	70,4
Камфора	22	137,5

К действию солнечного света гексоген стоек.

Гексоген — вещество нейтральное, с разбавленными кислотами не реагирует. Концентрированная серная кислота разлагает его по уравнению [88].

$$(CH_2NNO_2)_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 3CH_2O + 2HNSO_3 + 2N_2 + H_2O.$$

Этой реакцией объясняется незначительный выход гексогена при нитровании уротропина серно-азотными кислотными смесями, содержащими даже небольшое количество H_2SO_4 (меланжем состава: 88% HNO_3; 8% H_2SO_4; 4% H_2O).

В концентрированной азотной кислоте на холоду гексоген растворяется без разложения и может быть осажден из нее простым разбавлением кислоты водой.

При обработке гексогена раствором щелочи в водном растворе ацетона происходит гидролиз [89]. Энергия активации этого гидролиза равна 14 *ккал/моль* [90]. Большая скорость гидролиза гексогена разбавленным раствором каустической соды используется в производстве для очистки аппаратов от гексогена [60].

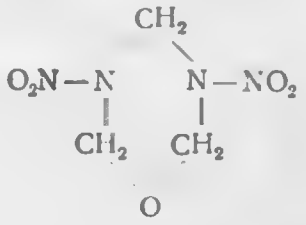
Гидролитическое расщепление гексогена происходит и при варке его с водой в автоклаве при температуре выше 150° (технический прием удаления кислоты из кристаллов гексогена). В маточных водах обнаружены HNO_2, CH_2O, NH_3 (в виде нитрата) и $C_6H_{12}N_4$ [91]. Гидролиз, по-видимому, идет по следующему уравнению:

$$(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2CO + \frac{3NH_3 + 3HNO_2}{3NH_4NO_3}.$$

Гексоген, приготовленный уксусноангидридным способом, содержит в качестве примеси октоген.

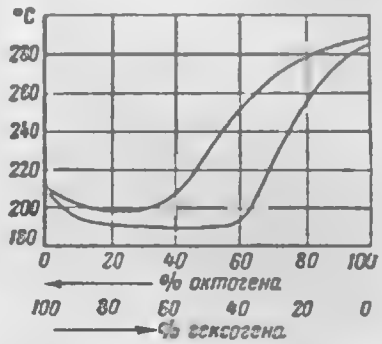
Количество октогена в гексогене может быть определено термическим анализом по точке плавления смесей гексоген-октоген (фиг. 79) [82]. Нижняя линия этой системы представляет собой первое наблюдаемое размягчение образца, тогда как верхняя отмечает исчезновение последнего кристалла.

Гексоген, полученный нитролизным способом, содержит связанную HNO_3 и оксигексоген (до 0,04%). Оксигексоген



представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 92—98°, кристаллизуется из водно-ацетоновой смеси. Растворимость его в ацетоне больше, чем гексогена, поэтому он остается в маточнике. Оксигексоген в чистом виде тоже и поэтому присутствие его в гексогене на стойкость последнего влияния не оказывает [91].

Гексоген обладает высокой стойкостью, он может месяцами храниться при 50° без разложения и выдерживает пробу Абеля при 60° свыше 60 час. Стойкость химически чистого гексогена значительно превышает стойкость тетрила, но стойкость технического продукта нередко ниже. Причин недостаточной стойкости технического гексогена может быть две.



Фиг. 79. Диаграмма плавкости смесей гексоген-октоген.

Первой является наличие в продукте примеси диацетокситетраметилентринитроамина (BSX). Последний может находиться в гексогене, полученном уксусноангидридным методом. Гексоген стабилизируют длительным кипячением в воде, во время которого нестойкий диацетокситетраметилентринитроамин разлагается.

Второй причиной недостаточной стойкости технического гексогена считают наличие в нем неотмытой азотной кислоты. Этим недостатком обладает гексоген, полученный нитролизным методом, при котором гексоген выделяется из 55%-ной азотной кислоты. Образующиеся кристаллы гексогена содержат связанную азотную кислоту, удаление которой происходит очень медленно даже при длительном кипячении и при наличии мелких кристаллов. Для получения 0,13% кислотности гексогена требуется длительное время промывки (40—50 час.), что в условиях производства трудно достижимо [91]. Наличие в техническом гексогене значительного количества азотной кислоты вызывает коррозию и затрудняет использование стандартных проб при определении стойкости. Показано [91], что азотная кислота практически не снижает стойкости гексогена. Таким образом, вторая причина низкой стойкости технического гексогена является по существу кажущейся.

Находящаяся в гексогене кислота при хранении разрушает упаковочный материал. Для борьбы с этим явлением предложено к упаковочному материалу добавлять 3—4% N, N'-дифенилэтилендиамина или другое какое-либо соединение, способное реагировать с окислами азота [92].

Гексоген при нагревании начинает разлагаться с заметной скоростью при 200°. Температура его вспышки равна 230° [93]. На открытом воздухе гексоген сгорает ярким белым пламенем без остатка, при быстром нагревании разлагается со взрывом.

Чистый гексоген термически стоек.

Сравнительные данные по стойкости по Гаммену (по pH после нагревания вещества при 132° показаны в табл. 86.

Данные о стойкости смесей, содержащих гексоген, аммонийную селитру и дицианднамид, приведены в работе Брандимарта [94].

Таблица 86

Время нагревания мин.	Гексоген	Тетрил	Тэн
0	6,53	6,85	6,56
1	—	3,11	3,03
2	5,81	2,96	2,64
3	—	—	2,32
4	—	2,89	2,22
5	5,73	—	Красные пары
6	—	—	—
7	—	2,73	—
8	5,68	2,68	—

По чувствительности к удару гексоген занимает среднее место между тетрилом и тэном; при испытании на копре груз в 2 *кг* вызывает взрыв гексогена при падении с высоты 30—32 *см*. Чувствительность по стандартной пробе ($p=10$ *кг*, $h=25$ *см*)—80%.

Теплота взрывчатого разложения гексогена 1320 *ккал/кг*, объем газообразных продуктов взрыва 910 *л/кг*, скорость детонации ($\varphi=1{,}7$) 8400 *м/сек*, расширение в бомбе Трауцля 470 *мл*.

Взрывчатые свойства флегматизированного гексогена значительно снижаются по мере увеличения количества флегматизатора [95].

Гексоген применяется для снаряжения снарядов малого калибра, кумулятивных зарядов, в детонаторах, в капсюлях-детонаторах. В смеси с алюминиевой пудрой или с тротилом его используют для снаряжения различных боеприпасов. Находят применение смеси, содержащие (в %):

Тротил	60	80	20	12,5	50
Гексоген	40	20	78,5	75,0	40
Парафин	—	—	1,5	—	—
Тетрил	—	—	—	12,5	—
Алюминий	—	—	—	—	10

Гексоген используют также в так называемых пластичных ВВ или во взрывчатых замазках. Смеси из гексогена и связывающего материала являются мягкими, пластичными и немного клейкими. Они применяются для подрывных целей, например, с их помощью можно резать металл, мостовые фермы, танки, доты и т. п. Подобные смеси состоят из 88 частей тонкоизмельченного гексогена и 12 частей смазочного масла или из 78% гексогена и 22% смолистого связывающего вещества из нитропроизводного ароматического углеводорода и нитроцеллюлозы.

§ 2. Технология производства гексогена [45, 47, 63, 86, 96, 97]

Производство гексогена во время второй мировой войны достигло особенно больших размеров в Германии, США, Англии и Канаде. В ходе войны мощности по производству гексогена резко выросли, например, в Германии более чем в 90 раз (с 600 *т* в 1938 г. до 56 600 *т* в 1944 г.).

Всего в Германии при производстве гексогена использовалось пять методов, при этом основным являлся метод SH, заключающийся в нитро

лизе уротропина концентрированной азотной кислотой. Остальные методы являлись опытными и фактический выпуск гексогена с их применением был значительно ниже мощностей соответствующих установок.

В Англии [45] разработка метода производства гексогена началась в 1932 г., а в 1933 г. уже работала установка, производившая 34 *кг* гексогена в час без регенерации отработанной кислоты. К концу 1939 г. была осуществлена регенерация отходов азотной кислоты абсорбцией окислов азота и концентрацией отработанной кислоты. Это позволило возвращать в цикл около 5,5 *т* азотной кислоты на 1 *т* готового продукта. В 1941 г. начал работать завод около Бриджвашер, выпускавший 90 *т* гексогена в неделю, позже эта цифра была удвоена. Гексоген получали прямым нитролизом уротропина концентрированной азотной кислотой или так называемым окислительным методом. К 1942 г. был разработан уксусноангидридный метод, экономически наиболее выгодный.

В США и Канаде гексоген получали теми же методами, что и в Англии; первый завод, пущенный летом 1941 г., работал по технологии, заимствованной в Англии [69]. Одновременно в США, Англии и Канаде проводились совместные исследования и разработка технологии получения гексогена уксусноангидридным методом [69]. В феврале 1942 г. был пущен опытный завод по производству гексогена уксусноангидридным методом в аппаратуре непрерывного действия, а позднее (1943 г.) начал работать завод, на котором отработанная кислота полностью регенерировалась.

Получение гексогена окислительным методом [60]

Английский вариант

Технологический процесс получения гексогена состоит из трех стадий: нитрования, промывки и сушки, проводимых в отдельных зданиях.

Нитрование. На этой стадии производят нитролиз уротропина путем непрерывной дозировки кристаллического уротропина и концентрированной азотной кислоты в охлажденную реакционную смесь из тех же ингредиентов. Получающийся раствор содержит гексоген и различные нежелательные побочные продукты, а также значительное количество неиспользованной азотной кислоты.

Этот раствор перетекает в сосуд, в котором производится разбавление его водой для выкристаллизовывания гексогена. Поддерживая высокую температуру нитромассы, дают возможность произойти распаду растворенных в ней побочных продуктов. Остаточную слабую кислоту отделяют от твердого гексогена путем непрерывного фильтрования и смешивают перед отправкой на концентрацию со слабой кислотой, полученной из абсорбционных колонн.

Указанные процессы проводят в последовательно расположенных двух или трех нитраторах и двух разбавителях.

Нитратор (фиг. 80) представляет собой прямоугольный сосуд из нержавеющей стали, разделенный перегородками на три отделения, снабженные мешалками. В первом отделении установлено три концентрически расположенных змеевика (поверхность охлаждения 1,8 $м^2$). Во втором и третьем отделениях установлено по одному змеевику. В первой и второй секциях температура нитромассы должна быть не выше 25°. В третьей секции нитратора в змеевике циркулирует горячая вода и температура нитромассы поддерживается на уровне 38°, что способствует увеличению выхода гексогена.

От крышки нитратора отведены две трубы для газов, причем в первой имеется цилиндрическое смотровое окошко из стекла пирекс, через которое наблюдают за цветом отходящих газов. Появление значительного количества окислов азота сигнализирует о необходимости не-

медленного спуска содержимого нитратора в аварийный чан. В крышке над первым и вторым отделениями имеются отверстия, через которые производится подача уротропина. В первом отделении установлен питательный аппарат для подачи азотной кислоты. Спускное отверстие находится на стенке третьего отделения.

Питательное приспособление для подачи уротропина устанавливается в отделении над нитраторами. Оно состоит из двойной приемной воронки, снабжающей два горизонтальных шнековых питателя. Последние приводятся в движение при помощи коробки передач и отмеривают уротропин так, что второй питатель дает $^1/_4$ часть того что дает первый. Скорости можно регулировать с таким расчетом, чтобы общее количество подачи составляло от 57 до 170 *кг* в час. Регулируемый поток уротропина направляют через пол по двум спускным желобам в первые два отделения нитратора при помощи вертикальных шнеков. Подача азотной кислоты в нитратор производится через ротаметр.

Фиг. 80. Внешний вид нитратора.

В дне нитратора вмонтирован спускной клапан, через который содержимое нитратора стекает в бак с водным раствором мочевины. При сливе нитромассы в этот раствор выделяется значительно меньше газов, чем при сливе в чистую воду.

Нитромасса из нитратора поступает в стояк, питающий разбавитель, который расположен несколько ниже.

Разбавители (фиг. 81) по своей форме сходны с нитраторами, но значительно больше по размерам (l= =2,6 *м*; b=0,6 *м*; h=1,1). Рабочая глубина составляет 0,7 *м*. В каждом разбавителе имеется четыре камеры для размешивания, снабженные охлаждающими змеевиками.

Мешалки имеют плоские лопасти и работают при 195 об/мин.

Нитромасса выходит из разбавителей через закрытый желоб и поступает в охладник, состоящий из трех камер (основной и двух дополнительных). Холодная масса, перетекающая из этих камер, поступает на фильтры-классификаторы (фиг. 82).

В начале нитрования разбавитель наполняют 55%-ной азотной кислотой, последняя нагревается примерно до 100° паром, циркулирующим в змеевиках. Подачу пара постепенно уменьшают по мере поступления нитромассы из нитратора и включают подачу воды. Воду дают в таком количестве, чтобы концентрация выходящей кислоты была 55%. В разбавителе поддерживают температуру 75°.

Окислы азота, обильно выделяющиеся в разбавителе, удаляются из каждой камеры через трубы, соединенные в одну линию, которая в свою очередь подключена в общий коллектор, ведущий в холодильник.

Нитромасса поступает в первую камеру, в которую через крышку по трубе подается вода для разбавления. Для этой цели используют промывную воду. Количество подаваемой воды регулируется через ротаметр.

Газовая линия снабжена аварийными пароструйными питательными приборами типа Вентури для использования их в случае недостатка энергии или выхода из строя вентиляторов. Разрежение на газовой линии поддерживается в течение всей операции 12—19 *мм* вод. ст. Любое нарушение разрежения может привести к загазованию помещения, так как при пониженной концентрации каждый разбавитель производит NO_2

до 6,8 *кг* в час; поэтому предусматривается применение аварийных струйных питателей газовых приборов, которые могут включаться у двери в здание.

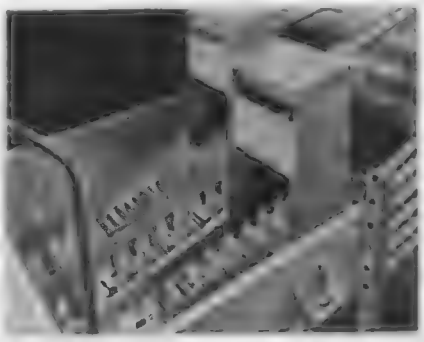
Наклонная газовая линия проведена от здания к барометрическому конденсатору, в котором собирается кислотный конденсат и откуда он возвращается в систему, а несконденсировавшийся газ поступает в холодильник (диаметр его 1,8 *м*, высота

Фиг. 81. Внешний вид разбавителя.

3,3 *м*, в нем находится 706 тридцатиосьмимиллиметровых трубок из нержавеющей стали длиной 2,4 *м*, расположенных в трех проходах и охлаждаемых с наружной стороны водой). Конденсат собирается внизу и возвращается в систему, а газ, теперь уже охлажденный до 20—30°, проходит по линии из нержавеющей стали, ведущей в абсорбционные колонны (фиг. 83).

Нитрационное здание имеет пульт управления.

Масса сырого гексогена и слабая азотная кислота поступают из охладника по закрытому желобу на первый фильтр, где отработанная кислота отделяется от гексогена. Затем гексоген попадает во второй фильтр, в котором промывается водой для удаления оставшейся кислоты. Кислая вода засасывается в отстойник и в дальнейшем ее используют для разбавления нитромассы.



Фиг. 82. Внешний вид фильтра-классификатора.

Сырой гексоген, выходящий из второго фильтра, попадает в вагонетку (из нержавеющей стали), в которой его переводят в промывное отделение. На другом заводе гексоген с фильтра смывается водой в деревянный чан, снабженный мешалкой (500 об/мин). Суспензию гексогена перекачивают из чана в промывочное отделение по трубе диаметром 50 *мм* с помощью пароструйного эжектора.

Промывка. Сырой гексоген содержит часть крупнозернистых частиц, которые необходимо измельчать, так как в них (в промежутках

между кристаллами) содержится азотная кислота (0,1—0,2%). Кроме того, азотная кислота находится и в смывной жидкости, остающейся на сыром гексогене. Назначением технологических процессов, проводимых в этой стадии, является измельчение крупных зерен гексогена и удаление (путем промывки) азотной кислоты.

Вагонетку с сырым гексогеном, поступившую в здание промывки, подкатывают под пароструйный прибор, к всасывающему концу которого прикреплен армированный шланг. Воду добавляют к массе гексогена

Фиг. 83. Внешний вид абсорбционной установки.

при помощи водяного рукава; вся масса всасывается паровым эжектором по мере смачивания гексогена. Таким путем одна работница может опорожнить и наполнить вагонетку в течение пяти минут.

Суспензия эжектируется паром и поступает в один из двух мешателей из нержавеющей стали с закругленным днищем диаметром 1,2 *м* и высотой 2,1 *м*. Из этих приемников масса воды и гексогена в соотношении примерно 3 : 1 подается самотеком на вальцы, где разрушаются гранулы. Одновременно с массой гексогена на вальцы подается вода для предотвращения нагревания в случае нарушения подачи. Измельченная масса поднимается над вальцами через трубу диаметром 25 *мм* из нержавеющей стали примерно на высоту 460 *мм* и может быть направлена в любой чан, при помощи резинового шланга.

Чаны (фиг. 84) сделаны из колумбийской сосны и установлены на быках из кирпичной кладки, находящихся под площадкой. Высота чана 2,5 *м*, диаметр 2,4 *м*. Днище имеет наклон к разгрузочному отверстию, на котором стоит облицованный сталью клапан. Такой же клапан имеется на стенке (на высоте 1 *м* от основания) для декантирования. Чан снабжен мешалкой. Масса в нем нагревается острым паром, подаваемым через барботер, не доходящий на 150 *мм* до днища чана и оканчивающийся щелевидной насадкой.

В чан загружают около 2000 *кг* гексогена. После поступления суспензии гексогена с водой в чан мешалку останавливают, дают суспензии отстояться в течение 45 мин., затем через клапан для декантирования

сливают кислую воду в деревянную ловушку. Трижды промывают массу холодной водой и после подачи воды для четвертой промывки нагревают массу острым паром до 90—100° и выдерживают при этой температуре в течение 12 час.

После декантации влажный гексоген спускают из чана и направляют для дальнейшего использования

Для получения свободносыпучего гексогена предложено к его суспензии в теплой воде добавлять 0,5—5% (вес) стеарата калия или другую растворимую соль жирной кислоты, содержащей более 10 атомов углерода, а затем — водный раствор $CaCl_2$ или какую-либо растворимую в воде соль (Mg, Zn, Pb или Ni)

Фиг. 84. Внешний вид промывных чанов.

Сушка. Сушат гексоген в вакуум-сушильных шкафах при 60°.

Гексоген, предназначенный для приготовления смесей с тротилом, не сушат: удаление влаги происходит во время смешения его с расплавленным тротилом.

Количество исходных продуктов на одну тонну гексогена (в *т*):

Уротропин	0,83
Азотная кислота	8,78
Из этого количества:	
возвращается в виде отработанной кислоты (55%-ной HNO_3)	3,48
улавливается абсорбционной системой	3,43
потребляется на нитролиз	1,87
Для концентрации отработанной и адсорбционной кислоты расходуется H_2SO_4	0,49

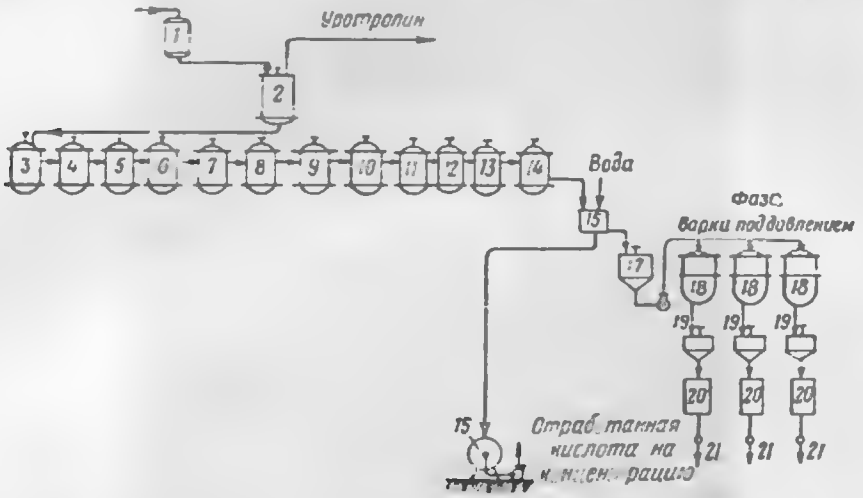
Следовательно, выход гексогена составляет по формальдегиду 37,7%, по аминогруппам 56,7%, по азотной кислоте 9,7%. Концентрация используемой азотной кислоты 95—96%, модуль 10,5.

Немецкий вариант

Метод «SH» разработан в 1937 г. Шнурре [49, 65, 86, 98].

В отличие от английского варианта процесс проводят в аппаратах периодического действия, используя для нитролиза уротропина меньшее количество азотной кислоты, но более высокой концентрации (99% HNO_3). Схема технологического процесса получения гексогена изображена на фиг. 85.

В нитратор *2* загружают азотную кислоту, охлажденную до 0°, и к ней медленно при ыпают предварительно высушенный уротропин, поддерживая температуру не выше 20° Во избежание раскыливания уротропин рекомендуется подавать в виде спрессованных шариков [98]. Пос-



Фиг. 85. Схема получения гексогена окислительным методом.

1—бак для охлаждения HNO_3, например, 3 и 6—буферные аппараты для донитровывания, 4, 5, 7 и 8—аппараты для окисления, *11* по *14*—охладники, *15*—центрифуга, *16*—приемник, *17*—мешатель, *18*—автоклавы, *19*—аппарат для флегматизации, *20*—фильтр-воронки, *21*—мешки.

ле окончания нитрования содержимое нитратора спускают в буферный аппарат *3*, из которого нитромасса последовательно проходит по аппаратам *4, 5, 6, 7* и *8*, где уротропин полностью донитровывается. В буферных аппаратах с третьего по восьмой поддерживается температура 15—20° Далее нитромасса из буферного аппарата *8* идет для стабилизации в два окислителя (основной *9* и буферный *10*), куда одновременно подается вода для разбавления. В окислителях поддерживается температура 70—80°.

Затем суспензия гексогена в отработанной кислоте перетекает в охладник *11* и последовательно проходит также еще через три охладника *12, 13, 14*. В первых трех охладниках происходит естественное охлаждение, в четвертом нитромасса охлаждается водой до 20°

Из охладника *14* нитромассу спускают на барабанный фильтр (или центрифугу) *15*, отработанную кислоту спускают в приемник *16*, а гексоген промывают два-три раза холодной водой, затем смывают водой в мешатель *17*. В мешателе гексоген размешивают с водой и суспензию центробежным насосом качают в автоклавы *18* (давление в автоклавах 2,5—3 *атм*), расположенные в другом здании, где нагревают до 130—140° и при этой температуре выдерживают 4—5 час.

Скорость удаления кислоты при промывке гексогена в автоклаве увеличивается с увеличением температуры до 150°, затем остается почти постоянной. Скорость не зависит от соотношения количества воды и гексогена (как и в случае варки без автоклава), а зависит от размера кристаллов и определяется в основном скоростью диффузии кислоты к поверхности кристаллов.

При промывке гексогена в автоклаве уже при 140° может идти гидролиз гексогена, который в течение двух часов достигает 0,5%. При повышении температуры до 150° скорость гидролиза резко возрастает. Разложение гексогена при промывке происходит путем полного разрушения молекулы с образованием жидкостей и газов, которые не ухудшают качества гексогена: гексоген не загрязняется продуктами своего разложения [91].

По окончании варки в автоклаве массу охлаждают до 100° и спускают в аппараты для флегматизации *19*, где находится расплавленный искусственный воск, подкрашенный суданом. Воск берут из расчета содержания его в гексогене 5%. После слива суспензии гексогена к воску массу резко охлаждают до 20° в течение 30 мин. и спускают на фильтр-воронки *20*, где гексоген отжимают в течение двух часов до 10% влажности. Отжатый гексоген выгружают в шелковые мешки и отправляют на другой завод на сушку.

Кислотность гексогена после промывки на воронке 0,3—0,4 %, а после варки в автоклаве 0,1%. Температура плавления полученного гексогена 202°. На одну тонну гексогена расходуется: уротропина 0,83—0,84 *т* и азотной кислоты (99%-ной) 7,1 *т*, из которой регенерируется 5,2 *т*.

Окислительный метод получения гексогена, дающий продукт высокого качества, весьма прост, надежен и достаточно безопасен, однако обладает рядом существенных недостатков. Главными из них являются: большой расход концентрированной азотной кислоты и малый выход гексогена по формальдегиду (35—40% от теоретического). Необходимость двойного разбавления кислоты водой с целью выделения гексогена также резко удорожает концентрацию отработанной кислоты для повторного ее использования. Учитывая эти недостатки, исследователи ряда стран вели работы по разработке более совершенных методов получения гексогена. В Германии во время второй мировой войны гексоген получали и другими методами: «уксусноангидридным» («КА»), через «белую соль» («W»), конденсацией формальдегида с аммонийной селитрой в присутствии BF_3 («Е»).

В США, Англии и Канаде гексоген получали «уксусноангидридным» методом, оказавшимся значительно более эффективным, чем окислительный метод [69].

Получение гексогена методом „W" [63, 86]

Во время второй мировой войны в Германии работала опытная установка, на которой производили гексоген весьма оригинальным методом «W» (через сульфаминовую кислоту). Принципиальная схема установки показана на фиг. 86.

В конденсаторе *1* происходит взаимодействие аммиака с серным ангидридом, которые дозируют в соотношении 1 : 3, при этом образуются имидосульфонат и иминодисульфонат аммония:

$$SO_3 + 2NH_3 \rightarrow NH_2SO_3NH_4;$$

$$2SO_3 + 3NH_3 \rightarrow NH(SO_3NH_4)_2.$$

Полученную соль растворяют в трехкратном количестве воды и спускают в чан *2*, затем добавляют окись кальция в количестве 110% от теоретически необходимого. Раствор нагревают острым паром для удаления аммиака и отфильтровывают на воронке *3* от избытка гидроокиси кальция. Фильтрат принимают в чан *4*, где подкисляют серной кислотой, подаваемой из мерника *5*. При этих операциях протекают следующие реакции:

$$NH_2SO_3NH_4 + NH(SO_3NH_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow$$

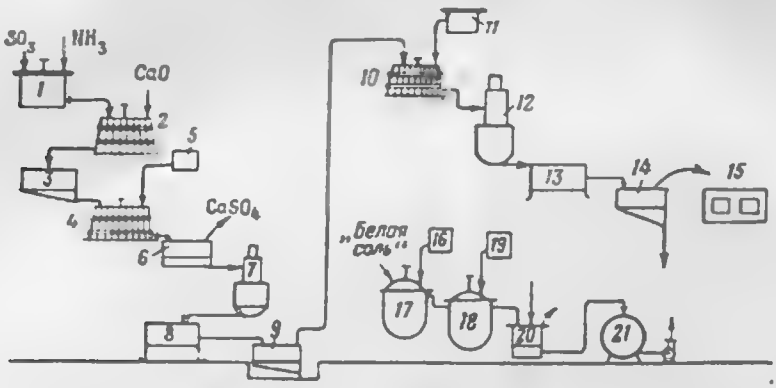
$$\rightarrow (NH_2SO_3)_2Ca + CaSO_4 + 3NH_4OH.$$

При подкислении иминосульфонат кальция гидролизуется с образованием сульфаминовой кислоты.

Для получения калиевой соли сульфаминовой кислоты в чан *4* после подкисления и перемешивания добавляют окись кальция и бисульфат калия

$$NH_2SO_3H + KHSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow NH_2SO_3K + CaSO_4 + 2H_2O.$$

Затем раствор калиевой соли сульфаминовой кислоты фильтруют на воронке *6* от $CaSO_4$. Фильтрат передают в вакуумную выпарную колонку *7*, где он упаривается и далее поступает в кристаллизатор *8* и на воронку *9*. Отжатые кристаллы калиевой соли сульфаминовой кислоты передают в конденсатор *10*, куда из мерника *11* приливают формалин. Реакция конденсации производится при 30°, pH раствора поддерживается равным *5*. Затем раствор упаривают в вакуум-выпарном аппарате *12*,



Фиг. 86. Схема получения гексогена через сульфаминовую кислоту.

1 и *10*—конденсаторы, *2* и *4*—чаны для разложения, *3*, *6*, *9*, *14* и *20*—фильтр-воронки, *7* и *12*—выпарные колонны, *8* и *13*—кристаллизаторы, *5*, *11*, *16* и *19*—мерники, *15*—сушилка, *17*—нитратор, *18*—разбавитель, *21*—приемник.

охлаждают в кристаллизаторе *13* и кристаллы отфильтровывают на воронке *14*. Полученный циклотриметиленимиосульфонат калия («белую соль») сушат в сушилке *15*.

Нитрование «белой соли» ведут нитросмесью состава: 80—81% HNO_3; 4—5% H_2SO_4; 13—14% SO_3 и 1—2% N_2O_4, подаваемой из мерника *16* (в количестве 1,8 вес. ч. на 1 вес. ч. «белой соли») в нитратор *17*. Нитромасса из нитратора *17* передается в разбавитель *18*, куда из мерника *19* подается вода для разбавления до удельного веса 1,2—1,3. Затем на воронке *20* гексоген отфильтровывают от отработанной кислоты и после предварительной промывки водой передают на окончательную промывку и стабилизацию. Отработанная кислота имеет состав: 23% HNO_3; 13—14% H_2SO_4; 10—11% $KHSO_4$; 52—54% H_2O.

Выход гексогена составляет 80% от теоретического, считая на циклотриметилен-иминосульфонат калия.

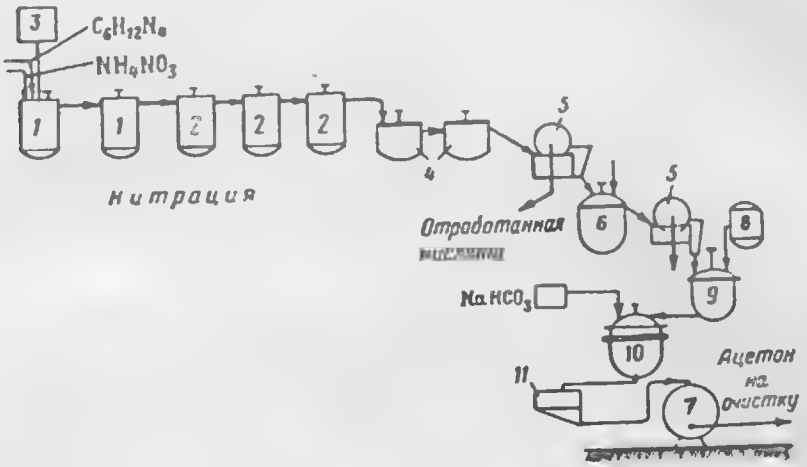
Этот метод, несмотря на высокий выход гексогена, имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является значительная опасность, так как для нитрования используется высококонцентрированная серио-азотная кислотная смесь.

Получение гексогена методом „К" [63, 86]

В 1936 г. Кноффлером был разработан метод производства гексогена, названный методом «К». Принципиальная схема технологического процесса получения гексогена по этому методу изображена на фиг. 87.

Уротропин нитруется раствором аммонийной селитры в концентрированной азотной кислоте. Нитрование осуществляется в две стадии. В первой стадии к раствору аммонийной селитры в азотной кислоте при температуре 20° добавляют уротропин. При этом образуется гексоген и формальдегид. Последний во второй стадии при температуре 65—70° взаимодействует с аммонийной селитрой и азотной кислотой, образуя добавочное количество гексогена. Далее массу охлаждают.

Полученный гексоген отделяют от отработанной кислоты на барабанном фильтре, промывают водой и кристаллизуют из ацетона. В случае необходимости гексоген подвергают флегматизации.



Фиг. 87. Схема получения гексогена методом «К».

1—нитраторы I стадии, *2*—нитраторы II стадии, *3*—мерник для азотной кислоты, *4*—охладители, *5*—барабанные вакуум-фильтры, *6*—промывной аппарат, *7*—сборник ацетона, *8*—мерник ацетона, *9*—растворитель, *10*—кристаллизатор, *11*—фильтр-

Отработанная кислота содержит некоторое количество формальдегида, вследствие чего является нестойкой и не может быть подвергнута переработке. Поэтому вначале отработанную кислоту нагревают в специальных аппаратах при 90—95°. При этом происходит полное окисление формальдегида и частичное разложение аммонийной селитры. Выделяющиеся при этом окислы азота и пары азотной кислоты поступают на абсорбционную установку. Стабилизированную азотную кислоту, содержащую около 48% HNO_3 и 24% NH_4NO_3, подвергают дистилляции в специальных вакуум-аппаратах.

Основным преимуществом метода «К» является хороший выход гексогена (по формальдегиду 60% от теоретического). Серьезными недостатками метода являются: большое количество перерабатываемых материалов (на тонну гексогена перерабатывается свыше 14 *т* продуктов, что приводит к резкому снижению производительности аппаратуры и усложняет процесс) и весьма сложный процесс регенерации азотной кислоты и аммонийной селитры.

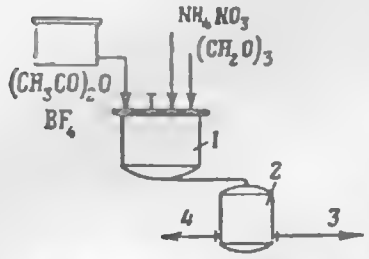
На одну тонну гексогена расходуется: уротропина 0,48—0,5 *т*, аммонийной селитры 4,8 *т*; азотной кислоты 8,6 *т*. Регенерируется аммонийной селитры 3,6 *т*, азотной кислоты 7,2 *т*.

Получение гексогена уксусноангидридным методом

Немецкий вариант [63, 86]

В Германии разработано два метода производства гексогена с применением уксусного ангидрида: метод «КА» и метод «Е».

Метод «КА» является дальнейшим усовершенствованием метода «К». Технологический процесс получения по методу «КА» складывается из следующих операций: 1) получение динитрата уротропина; 2) получение тринитрата аммония; 3) нитролиз динитрата уротропина тринитратом аммония в присутствии уксусного ангидрида при 50—60°; 4) фильтрация гексогена от кислот, промывка гексогена и стабилизация его путем варки с водой под давлением; 5) сушка гексогена, 6) регенерация уксусного ангидрида и отработанной кислоты.



Фиг. 88. Схема получения гексогена по методу «Е».

1—реактор; 2—нутч-фильтр; 3—гексоген на промывку; 4—маточный фильтрат (на выделение катализатора)

Регенерируют предварительно разбавленную отработанную кислоту разложением при 700°. При этом уксусная кислота превращается в мономолекулярный ангидрид—кетен:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_2=CO+H_2O.$$

Кетен—газ, реагирует с уксусной кислотой с образованием уксусного ангидрида:

$$CH_2=CO+CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O.$$

Выход гексогена по этому методу по формальдегиду достигает 75—80% от теоретического. Недостатками метода является получение гексогена с низкой температурой плавления (не выше 192°) и опасность регенерации отработанной уксусной кислоты, так как в ней содержатся нестойкие продукты.

На 1 *т* гексогена расходуется: уротропина 0,4 *т*, аммонийной селитры 0,43 *т*, азотной кислоты (99%) 0,68 *т* и уксусного ангидрида 2,4 *т*.

Другой метод получения гексогена был разработан в 1935—1938 гг. Эльбе и получил название метода «Е». Исходными продуктами являются параформальдегид, аммонийная селитра, уксусный ангидрид и в качестве катализатора фтористый бор. Принципиальная схема получения гексогена по этому методу показана на фиг. 88. Процесс осуществляется следующим образом.

В уксусный ангидрид, содержащий фтористый бор (0,4% BF_3) и нагретый до 60—65°, при энергичном перемешивании вводят параформальдегид и сухую аммонийную селитру. Полученный гексоген отделяют от отработанной кислоты на нутч-фильтре. Отработанную уксусную кислоту дистиллируют и переводят снова в уксусный ангидрид, который возвращают в цикл.

Преимуществами способа являются большой выход гексогена (80% от теоретического, считая по формальдегиду) и применение в качестве нитрующего средства более дешевой, чем концентрированная азотная кислота, аммониинои селитры. Недостатки его — низкая температура плавления получающегося гексогена вследствие содержания в нем примесей (около 7%), опасность регенерации отработанной кислоты; сложность изготовления параформальдегида и больший расход аммонийной селитры и уксусного ангидрида.

На 1 *т* гексогена расходуется: параформальдегида 0,63—0,635 *т*, аммонийной селитры 1,8 *т*, уксусного ангидрида 5—5,1 *т* и фтористого бора 0,019 *т*. Полученный гексоген содержит до 6% октогена.

Канадский вариант [43, 69, 96]

В Канаде, США и Англии проводилась совместная работа по созданию уксусноангидридного метода получения гексогена [69]. В октябре 1940 г. Росс и Шислер [72] обнаружили, что при реакции формальдегида и нитрата аммония с уксусным ангидридом получается гексоген:

$$3CH_2O + 3NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH.$$

Проведение этой реакции не требует применения уротропина и больших количеств азотной кислоты. При новом методе используется уксусный ангидрид, который указанные страны имели возможность производить в большом количестве [69].

Исследования были начаты в Канаде группой, работавшей под руководством Бахмана из Мичиганского университета, и проверялись на канадских предприятиях. Работа Бахмана показала, что реакция Росса может быть объединена с нитролизной реакцией для обеспечения лучших выходов. Так как исходные продукты реакции Росса — формальдегид и нитрат аммония — образуются как отход нитролизной реакции, то дополнительное добавление в нитромассу нитрата аммония и уксусного ангидрида должно было привести к образованию еще одной молекулы гексогена. Это подтвердилось опытами.

Уравнение комбинированного процесса, предложенного Бахманом [67, 68], может быть представлено следующим образом:

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH.$$

В феврале 1942 г. начал работать завод фирмы Дюпон, производящий гексоген комбинированным методом. В мае 1942 г. производство гексогена комбинированным методом было пущено на заводе фирмы Истмен. На этом заводе процесс осуществляется в аппаратуре непрерывного действия, а отработанная кислота регенерировалась в уксусный ангидрид и вновь использовалась в производстве гексогена.

Уксусноангидридный метод производства гексогена, дающий в два раза больший выход по сравнению с нитролизным процессом, оказался для Англии, Канады и США (обеспеченных уксусной кислотой и уксусным ангидридом) значительно более экономичным [69].

Технологический процесс получения гексогена по способу Бахмана—Росса состоит в следующем.

Вначале приготовляют растворы уротропина в ледяной уксусной кислоте и нитрата аммония в 97%-ной азотной кислоте. Растворы нагревают до 40°, одновременно нагревают и уксусный ангидрид до 60°. Приготовленные растворы медленно сливают в уксусный ангидрид. Слив компонентов ведут при 70—75°. По окончании слива смесь выдерживают 15—20 мин. при той же температуре, а затем в нитромассу приливают 640 молей нагретой до 40° воды [45].

Регенерацию уксусной кислоты производят добавлением к отработанной кислоте серной кислоты в два приема. Первую порцию приливают в количестве 5—10% от веса отработанной кислоты и затем массу нагревают до 100°. Вторую порцию приливают в количестве 15—40%. Смесь подвергают дистилляции при 120—140° для отгонки уксусной кислоты 99]. Рекомендуется предварительно отработанную кислоту обрабатывать NH_3, чтобы уменьшить содержание HNO_3 до 1% [100]. Предложено полученную нитромассу разбавлять водой при 90—100° и после отделения гексогена подвергать дистилляции для отгонки уксусной кислоты [101].

Техника безопасности в производстве гексогена

Кроме правил техники безопасности, общих для производства всех взрывчатых веществ, следует учитывать высокую чувствительность гексогена к механическим воздействиям. Все мастерские производства гексо-

гена являются взрывоопасными и пожароопасными, за исключением мастерской подготовки уротропина, которая опасна только в пожарном отношении.

Следует отметить вредное физиологическое действие пыли гексогена, пыли уротропина, а также окислов азота и азотной кислоты.

Здания, в которых получают гексоген, и аппаратура, в которой проходит процесс, должны быть снабжены соответствующими устройствами, обеспечивающими безопасность работы.

В Англии [60] производство гексогена осуществляется в ряде небольших зданий, расположенных на значительном расстоянии друг от друга. Все здания обвалованы и соединены друг с другом специальными, открытыми с боков, коридорами. Крыши этих коридоров асбестовые и предназначены для защиты от дождя. Полы как в зданиях, так и коридорах асфальтированные; стены выложены из бетона. Здания имеют молниеотводы, а аппаратура—специальные приспособления для снятия статического электричества.

При работе в цехе полностью исключены удары металла о металл. Особое внимание обращается на очистку завода перед ремонтом. Затвердевшее нитратное вещество счищается только деревянными приспособлениями, очистка производится очень тщательно и контролируется технологом. Технолог же проверяет при помощи обжига агрегаты, подлежащие нагреву или ремонту сваркой. Для этого применяют небольшие стальные убежища для одного человека со щелями для глаз и отверстиями для рук; горелка имеет рукоятку длиной 1,8 *м*.

Гексоген в различных стадиях производства хотя и содержит некоторое количество кислоты или воды, по-видимому, все же высоко чувствителен к механическим воздействиям.

Однако основным мероприятием по предупреждению пожаров и особенно взрывов в производстве гексогена является строгое соблюдение технологического режима.

В нитролизном процессе на стадии нитрования протекают экзотермические реакции, которые даже при сравнительно небольшом нарушении технического процесса легко приводят к выбросу нитромассы из аппарата или вспышке. В этой стадии применяется концентрированная азотная кислота, соприкосновение которой с уротропином или посторонними органическими веществами при отсутствии перемешивания легко вызывает бурную реакцию и воспламенение.

В производстве может иметь место загорание уротропина в загрузочной воронке или шнековом питателе под действием паров или брызг азотной кислоты. Поэтому необходимо тщательное наблюдение за состоянием этих частей аппарата и периодическая чистка их.

Необходимо иметь в виду, что авария при процессе стабилизации отработанной кислоты может наступить не только при слишком высокой, но и при низкой температуре реакции. При низкой температуре (40—45°) процесс окисления проходит значительно медленнее, в результате чего в нитромассе накапливаются неокисленные примеси, что может вызвать развитие бурной реакции с выбросом нитромассы. Такое же влияние оказывает на процесс окисления степень разбавления нитромассы водой.

Учитывая сказанное выше, необходимо тщательно контролировать процесс получения гексогена. Разумеется, наиболее надежным, гарантирующим безопасность производства, является автоматический контроль с автоматическим регулированием процесса.

При производстве гексогена уксусноангидридным методом необходимо иметь в виду следующее.

Уксусный ангидрид, а также и уксусная кислота при смешении с азотной кислотой или раствором нитрата аммония в азотной кислоте в определенных соотношениях могут образовывать взрывоопасные смеси. Смесь с нулевым кислородным балансом может получаться при смешении 1 вес. ч. уксусного ангидрида с 2 вес. ч. азотной кислоты. Чем больше азотной кислоты в смеси, тем смесь будет опаснее [99]. Смеси, содержащие на 1 вес. ч. азотной кислоты 20 вес. ч. уксусного ангидрида, считаются невзрывоопасными.

При получении гексогена по этому способу содержание азотной кислоты в нитрационной массе составляет только 3%, в то время как уксусного ангидрида содержится до 7%, а уксусной кислоты до 85%, следовательно, реакционная масса с точки зрения образования взрывчатых смесей является достаточно безопасной. Опасность может возникнуть только в случае очень грубого нарушения в дозировке, с приближением соотношения ангидрида и азотной кислоты к опасным пределам. Возможность такого нарушения должна быть исключена введением автодозировки и автоконтроля. В связи с этим хранилища азотной кислоты и раствора нитрата аммония в азотной кислоте должны быть смонтированы в отдельном помещении, изолированном от помещения хранения ангидрида, уксусной кислоты и отработанной кислоты, чтобы исключить возможность соприкосновения этих компонентов.

Транспортировка уксусного ангидрида и уксусной кислоты, азотной кислоты и раствора нитрата аммония в азотной кислоте должна быть раздельная, чтобы исключить возможность смешения этих компонентов, что может привести к пожарам и взрывам.

В самом здании мерники и дозаторы нужно расположить так, чтобы реакционноспособные компоненты не могли прийти в соприкосновение вне реактора.

В период остановки без освобождения аппаратов необходимо исключить возможность случайного попадания азотной кислоты или раствора нитрата аммония в азотной кислоте в аппараты вследствие неисправности запорной арматуры или неполного ее перекрытия.

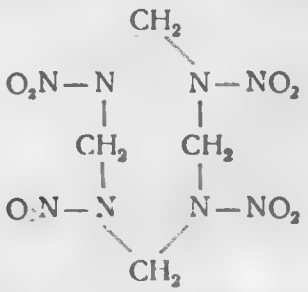
При работе нужно учитывать, что уксусный ангидрид и уксусная кислота относятся ко II классу легковоспламеняемых жидкостей. Их параметры показаны в табл. 87.

Таблица 87

Наименование компонентов	Температура вспышки °С	Температура самовоспламенения °С
Уксусный ангидрид	43—45	385
Уксусная кислота	40	566
Бензол	—12+10	490
Ацетон	—18+2	500
Дихлорэтан	14+21	413

§ 3. Аналоги гексогена

Циклотетраметилентетранитроамин (октоген)



в настоящее время, по-видимому, еще не имеет применения, так как свойства его как химические, так и особенно взрывчатые, весьма близки к гексогену, в то же время стоимость изготовления значительно выше.

Октоген может быть получен на базе того же сырья что и гексоген, но выход готового продукта по сравнению с гексогеном ниже [55, 76, 102]

Октоген интересен как возможная примесь к гексогену (до 10%), полученному уксусноангидридным методом. Поэтому знать свойства, а также условия его образования необходимо и для производства гексогена. Это особенно важно с точки зрения техники безопасности, так как октоген имеет четыре полиморфные формы, из которых только одна β-форма устойчива. Необходимость удаления нестойких и более чувствительных изомеров октогена вызывает дополнительные трудности при очистке гексогена, полученного уксусноангидридным методом

Октоген является твердым кристаллическим продуктом белого цвета. При медленной кристаллизации из ацетона октоген получается в виде крупных прозрачных кристаллов ромбической формы Очищенный перекристаллизацией из ацетона продукт имеет температуру плавления 276—277° (разлагается при плавлении). Некоторые свойства октогена приведены в табл. 88.

Таблица 88

Характеристика	Полиморфные формы октогена			
	α	β	γ	δ
Удельный вес	1,96	1,87	1,82	1,77
Относительная чувствительность к удару (для гексогена 180) *	60	325	45	75
Стабильность (при комнатной температуре)	Метастабильная	Стабильная	Метастабильная	Лабильная

* Наибольшая величина отражает наименьшую чувствительность.

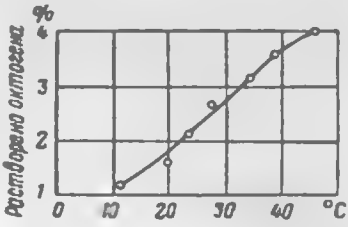
Октоген не растворим в метиловом и этиловом спиртах, в бензоле, толуоле, ксилоле, серном эфире, плохо растворим в дихлорэтане, анилине, нитробензоле, диоксане Растворимость в воде при 15—20° около 0,003% и при 100° около 0,02%. Растворимость октогена в различных растворителях показана в табл. 89.

Таблица 89

Температура °С	Растворимость октогена %			
	Ацетон	Бутилацетат	Анилин	Мононитротолуол
22	2,10	1,14	—	—
27	2,65	—	0,35	—
37	3,52	—	—	—
44	4,0	3,38	—	0,89
56	4,13	—	0,49	1,23
60	—	0,57	—	—
68	—	—	0,67	—
78	—	—	0,89	—
83	—	—	1,05	—
90	—	—	1,19	—
99	—	—	1,38	—
104	—	0,77	1,61	1,60
122	—	0,88	2,09	1,98

Кривая растворимости октогена в ацетоне показана на фиг. 89

При обработке октогена раствором щелочи в водном растворе ацетона происходит гидролиз со скоростью, меньшей, чем скорость гидролиза гексогена (энергия активации гидролиза гексогена равна 14 *ккал/моль*, а октогена 25 *ккал/моль*). Это различие в скоростях гидролиза использовано [90] для анализа содержания октогена в гексогене; точность определения до ±0,2% благодаря последовательности процессов. Вода, 1%-ные растворы азотной или серной кислот при кипячении в течение шести часов практически не разлагают октоген. Свет на октоген не действует.



Фиг. 89. Растворимость октогена в ацетоне

Стойкость октогена такая же, как у гексогена. По манометрической пробе при 166—167° за пять часов октоген дает нарастание давления в 32—39 *мм*, гексоген же 39—40 *мм*.

В табл. 90 указаны взрывчатые свойства октогена в сравнении с взрывчатыми свойствами гексогена. Из приведенных данных следует, что октоген и гексоген по своим взрывчатым свойствам практически не отличаются друг от друга.

Таблица 90

Характеристика	Гексоген, полученный методами		Октоген
	окислительным	уксусноангидридным	
Бризантность по Касту при $\Delta = 1{,}52$ в *мм*	4,5	4,3	4,2
Расширение в свинцовой бомбе в *мл*	440	481	486
Чувствительность к удару при $p = 10$ *кг* и $h = 250$ *мм* в % полных взрывов	96	84	84
Температура вспышки в °С	275	—	291

При изучении механизма реакций образования гексогена уксусноангидридным методом [75, 76] был получен октоген и определены условия его образования. Эпштейну и Уинклеру [75] удалось достигнуть 40% выхода октогена (по уротропину) при обработке уротропина смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом и аммонийной селитрой.

Проводят процесс путем смешения предварительно приготовленных растворов уротропина в уксусной кислоте и аммонийной селитры в азотной кислоте с уксусным ангидридом при молярном соотношении компонентов

$$C_6H_{12}N_4 : NH_4NO_3 : HNO_3 : (CH_3CO)_2O = 1 : 2 : 4 : 7.$$

Выход октогена составляет 40% по метиленовым группам. Реакция протекает, по видимому, по следующему уравнению:

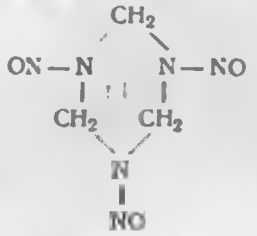
$$2(CH_2)_6N_4 \cdot 2CH_3COOH + 4NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + 12(CH_3CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3(CH_2NNO_2)_4 + 28CH_3COOH.$$

Маккей, Ричмонд и Урайт [76] получали октоген обработкой динитропентаметилентетрамина концентрированной азотной кислотой при 10°. Более подробно эти работы изложены в § 1, 2.

Бахман [74] разработал метод получения октогена путем действия на уротропин смеси концентрированной азотной кислоты (2,2 части),

ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида (6,5 части) при 15—30°. В этих условиях получается около 20% динитропентаметилентетрамина. Нитролиз этого продукта при 60—65° азотной кислотой в присутствии нитрата аммония и азотного ангидрида приводит к образованию октогена в количестве около 80% от динитропентаметилентетрамина.

Циклотриметилентринитрозоамин [63, 103, 104] является гомологом гексогена. Впервые получен в 1888 г. Майером путем быстрого смешения при низкой температуре концентрированного раствора нитрита натрия с водным раствором уротропина, содержащим избыток (из расчета на нитрит) соляной кислоты [103]. Его формула



Продукт может быть легко получен путем быстрого слива водного раствора гексаметилентетрамина к водному раствору нитрита натрия (5 молей $NaNO_2$ на 1 моль $C_6H_{12}N_4$) и слабой азотной кислоты, при этом температура должна быть низкой (0—5°) а pH среды равно единице [49]. Снижение кислотности среды направляет реакцию в сторону образования динитрозопентаметилентетрамина. Исходными продуктами могут быть также формальдегид и аммиак [103]. При добавлении нитрита натрия к водному раствору формальдегида и аммиака происходит почти количественное выпадение циклотриметилентринитрозоамина [105].

Циклотриметилентринитрозоамин представляет собой желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 105°. Растворимость его при 15° в 100 *г* ацетона — 33,4 *г*, метилового спирта—2,35 *г* и уксусной кислоте (100%)— 5,3 *г*. Минеральные кислоты разлагают циклотриметилентринитрозоамин уже на холоду, чистая же уксусная кислота не вызывает разложения даже при нагревании до 100°. Продукт очень чувствителен к действию света (особенно ультрафиолетовой части его), резко снижающего его стойкость [103]. Пониженная стойкость обусловлена также присутствием примесей азотистой кислоты и динитрозопентаметилентетрамина.

Циклотриметилентринитрозоамин предложен немецкой фирмой «Вазаг» в качестве взрывчатого вещества, для получения которого не требуется крепкая азотная кислота. Однако сравнительно низкая химическая стойкость явилась препятствием для его внедрения [106]. Стойкость может быть повышена перекристаллизацией из метилового спирта или ацетона [103].

По взрывчатым характеристикам циклотриметилентринитрозоамин близок к тротилу, что видно из табл. 91.

Таблица 91

Характеристика	Циклотриметилентринитрозоамин	Гексоген	Тротил
Температура плавления в °С	105	203	81—82
Плотность в *г/см³*	1,53	1,65	1,60
Скорость детонации в *м/сек*	7500—7800	8300	6850
Бризантность в *мм*	4,7	5,9	4,2
Фугасность в *мл*	386	489	309
Объем газообразных продуктов в *л/кг*	853	853	685
Теплота взрыва в *ккал/кг*	900	1326	1085
Чувствительность к удару: 10 *кг* груз не вызывает взрыва при падении с высоты в *см*	24	16	24

Триметилентринитрозоамин представляет собой недорогое, достаточно мощное бризантное взрывчатое вещество, обладающее небольшой чувствительностью к удару. Недостатком его является низкая химическая стойкость.

Брекнер и Даунинг [82, 107] путем обработки этого продукта концентрированной азотной кислотой получили химически чистый гексоген и на основе этого предложили метод получения гексогена, свободного от примесей.

В. НИТРОАМИНЫ ЖИРНОГО РЯДА

§ 1. Этилен-NN′-динитроамин (эдна)

Этилен-NN′-динитроамин (эдна, гейлент) получен в 1888 г. нитрованием этиленмочевины серно-азотной смесью [108]. Его формула

$$\begin{array}{l} CH_2-NH-NO_2 \\ | \\ CH_2-NH-NO_2. \end{array}$$

Во время второй мировой войны в США были изучены способы получения этого вещества, названного гейлент, и в 1943 г. началось производство его в заводском масштабе. Гейлент использовали в тех же объектах, что и тетрил. Преимуществом его перед тетрилом являются более высокие характеристики взрывчатых свойств и синтетическое исходное сырье. Кроме того, по американским данным [109], стоимость производства гейлента значительно ниже тетрила.

Этилен-NN′-динитроамин представляет собой белые кристаллы ромбической формы. Его удельный вес 1,75, температура плавления 175—176°. Он не гигроскопичен, растворим в нитробензоле, диоксане, спирте, кипящей воде, не растворим в эфире. Растворимость при различной температуре в воде и этиловом спирте показана в табл. 92.

Таблица 92

Температура °С	Растворимость (в 100 г растворителя) этилен-NN′-динитроамина в г	
	Вода	Этиловый спирт 95°
25	0,3	1,25
50	1,25	3,45
75	4,95	10,1
95	16,4	—

Этилен-NN′-динитроамин обладает кислыми свойствами и способен давать соли с калием, серебром, оловом. Соли серебра и олова очень чувствительны к механическим воздействиям.

В щелочном растворе этилен-NN′-динитроамин—стойкое соединение, но в нейтральной и кислой среде разлагается с образованием этиленгликоля, ацетальдегида и закиси азота:

$$2\ \begin{array}{l} CH_2-NHNO_2 \\ | \\ CH_2-NHNO_2 \end{array} \xrightarrow{-2N_2O} 2\ \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2NH\cdot NO_2 \end{array} \xrightarrow{-2N_2O} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} O \\ // \\ C-H \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Разложение ускоряется при повышении температуры и концентрации кислоты.

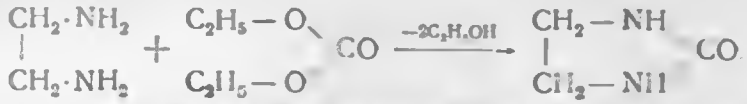
Сухой продукт практически не разлагается, влажный продукт начинает разлагаться при температуре выше 50°. Продукты распада, а также примеси каталитически ускоряют распад.

Взрывчатые характеристики этилен-NN′-динитроамина следующие [110, 111]: температура вспышки 180°, теплота взрыва 1276 *ккал/кг*, объем газообразных продуктов взрыва 908 *л/кг*, скорость детонации 7750 *м/сек* (при плотности, равной 1,55).

Получение этилен-NN′-динитроамина [112, 113]. Так как технический этилендиамин получается в виде 60—65%-ного водного раствора, то непосредственное нитрование его действием азотной кисло-

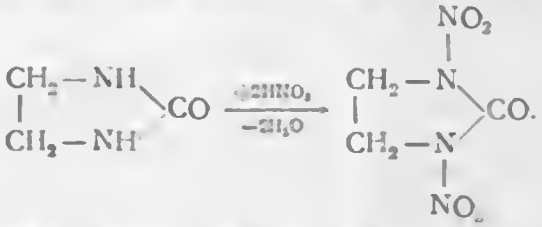
ты приводит лишь к образованию хорошо растворимой в воде химически нестабильной соли. Поэтому этилен-NN′-динитроамин получают нитрованием ацильных или формильных производных этилендиамина.

В США этот продукт на заводской установке получали в две стадии [109, 114]. Сущность каждой из двух стадий заключается в следующем: в первой стадии смесь водного раствора этилендиамина и диэтилкарбоната нагревают в автоклаве в течение 4—5 час при 170—190°. Процесс приводит к образованию этиленмочевины:



Воду, спирт и избыток непрореагировавших веществ удаляют отгонкой, а полученную в расплавленном состоянии этиленмочевину выгружают в противни и после затвердевания дробят на мелкие кусочки, либо гранулируют, выливая расплав в холодную воду. Полученная этиленмочевина имеет температуру плавления 132—132,5°, выход ее составляет около 60% от теоретического.

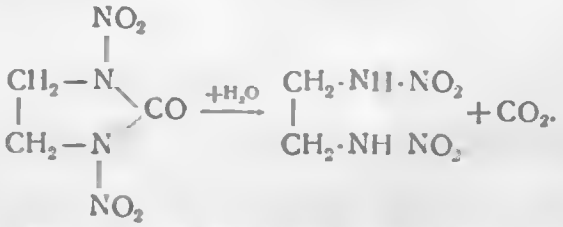
Во второй стадии этиленмочевину нитруют при 10° смесью азотной и серной кислот состава 74% H_2SO_4, 15,4% HNO_3 и 10,6% H_2O [109, 114]. Позже кислотная смесь была заменена 98%-ной HNO_3 [109].



Полученный раствор выливают в ледяную воду. Выпадают кристаллы NN′-динитроэтиленмочевины. Вследствие гидролиза выпадение неполное. Кристаллы отфильтровывают и промывают вначале холодной, затем теплой (50°) водой.

В лаборатории нитрование удобнее проводить азотным ангидридом в инертном растворителе (хлороформе) при температуре 20—30°. Реакция протекает быстро и почти количественно, продукт реакции не растворим в хлороформе и выделяется из раствора по мере образования. Выход составляет около 90% от теоретического.

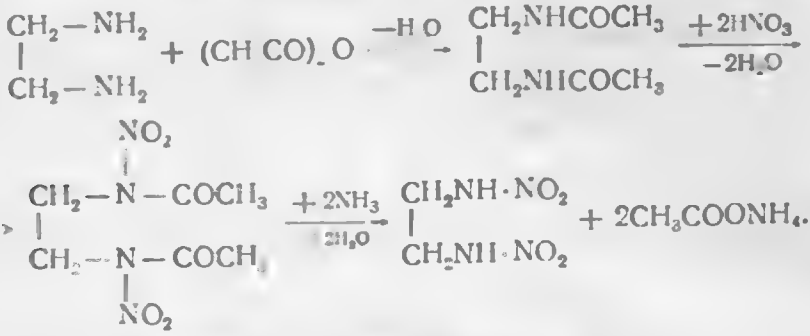
NN′-динитроэтиленмочевина — кристаллический продукт с температурой плавления 211—212°; при кипячении с водой разлагается на CO_2 и этилен-NN′-динитроамин:



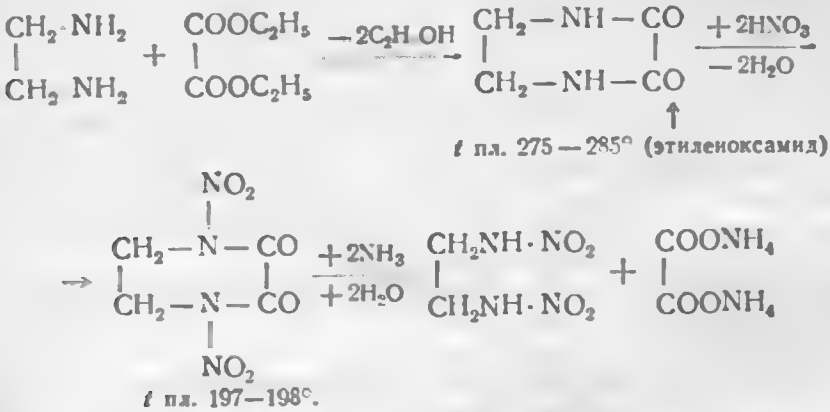
Вследствие существенных недостатков описанного метода (низкий выход промежуточного продукта — этиленмочевины и необходимость проведения длительной стадии реакции под давлением) в США большая группа исследователей занималась изысканием других путей получения этилен-NN′-динитроамина. Наибольший интерес представляет следующий метод.

Водный раствор этилендиамина нагревают с уксусным ангидридом. На 1 моль этилендиамина берут 3—4 моля уксусного ангидрида и выпол-

няющего также роль водоотнимающего средства. Полученное ацильное производное нитруют 98%-ной азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида при температуре 0—5° С. По окончании нитрования нитромассу разбавляют водой до концентрации 30—40% по уксусной кислоте. Выпавшие при этом кристаллы отфильтровывают и промывают холодной водой:



Продукт нитрования подвергают гидролизу при комнатной температуре действием 11—15% раствора NH_3. Малая стойкость этилендиамина значительно снижает преимущества метода. Замена этилендиамина этиленоксамидом делает метод более совершенным, так как последний обладает большей стойкостью (он не разлагается при нитровании 98%-ной азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью) [112, 115]. Химизм процесса следующий:



t пл. 275—285° (этиленоксамид)

t пл. 197—198°.

В порядке усовершенствования производства этилен-NN′-динитроамина в США был разработан более дешевый способ получения этилендиамина из формальдегида и цианистого водорода по схеме

$$CH_2O + HCN \rightarrow HOCH_2CN \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} H_2NCH_2CN \xrightarrow{2H_2} H_2NCH_2CH_2NH_2.$$

а нитрование этилендиамина стали проводить концентрированной азотной кислотой.

Этилен-NN′-динитроамин получали на установках для производства тетрила, причем выход этилен-NN′-динитроамина был в три раза больше, а стоимость значительно ниже стоимости тетрила [109].

§ 2. Нитрогуанидин [116]

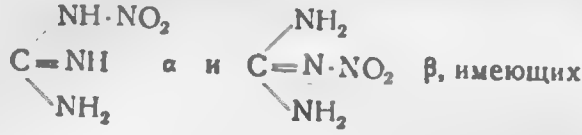
Нитрогуанидин был впервые получен в 1877 г. действием концентрированной азотной или серной кислоты на азотнокислую соль гуанидина. В промышленности его получают дегидратацией нитрата гуанидина серной кислотой.

Несмотря на сравнительно высокие характеристики взрывчатых свойств, в качестве самостоятельного взрывчатого вещества нитрогуанидин не применяется. Во время второй мировой войны его применяли как составную часть нитроглицеринового и нитродигликолевого пороха вместо динитротолуола. Имеется много предложений по использованию нитрогуанидина в качестве компонента взрывчатых смесей.

Нитрогуанидин, по-видимому, имеет большую будущность, так как производство его базируется на дешевом сырье: извести, коксе, азоте воздуха, аммонийной селитре и серной кислоте; кроме того, оно связано с производством удобрения — кальций цианамида, из которого получают нитрат гуанидина, являющийся исходным продуктом для получения нитрогуанидина [117].

Нитрогуанидин служит исходным продуктом для производства инициирующего взрывчатого вещества — тетразена.

Нитрогуанидин существует в двух кристаллических таутомерных формах [118]



одинаковую температуру плавления порядка 232—250° (плавятся с разложением).

α-Форма получается при обычном способе дегидратации азотнокислой соли гуанидина: действием серной кислоты с последующим вливанием в воду. При этом продукт кристаллизуется из воды в виде α-формы (длинные эластичные иглы, напоминающие разрыхленный асбест).

β-Форма получается частично при дегидратации нитрата гуанидина в присутствии сульфата аммония. Разделяют эти формы, пользуясь их различной растворимостью в воде. В пределах 25—100° β-форма растворима лучше, чем α-, а при температуре ниже 25° и выше 100° лучше растворима α-форма. Перекристаллизованные из воды кристаллы β-формы имеют вид плиток. Если кристаллы β-формы растворить в серной кислоте и раствор вылить в воду, то получатся кристаллы α-формы [119].

Удельный вес нитрогуанидина — 1,72.

Растворимость его в воде, органических растворителях, серной и азотной кислоте показана в табл. 93—95.

Таблица 93

Растворитель	Растворимость (в 100 г растворителя) нитрогуанидина в г при 20°
Эфир	0,04
Спирт этиловый	0,18
Ацетон	0,19
Спирт метиловый	0,50
Пиридин	1,75
Вода	0,27
»	1,18 при 50°
»	10,36 при 100°

Таблица 94

Концентрация HNO_3 %	Растворимость (в 100 г кислоты) нитрогуанидина в г при 20°
5	0,6
10	1,6
20	3,0
50	5,8
87	22,3

Наиболее подходящим растворителем для кристаллизации нитрогуанидина является вода, однако выпадающие из нее кристаллы напоминают вид ваты и имеют очень низкую гравиметрическую плотность (0,2—0,3). Гравиметрическую плотность кристаллов повышают путем добавления к раствору коллоидных веществ (поливиниловый спирт, желатин и др.) или нейтрализующих солей (нитрат мочевины, сульфат аммония и др.).

В зависимости от условий кристаллизации гравиметрическая плотность колеблется в пределах 0,2—0,8.

Нитрогуанидин с рядом веществ образует эвтектические смеси [115], показанные в табл. 96.

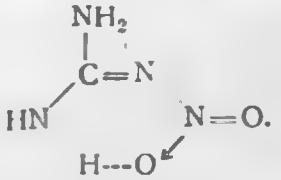
Таблица 95

Концентрация H_2SO_4 %	Растворимость (в 100 *мл* кислоты) нитрогуанидина в *г* при температуре в °С	
	0	25
45	5,8	10,9
40	3,4	8,0
35	2,0	5,2
30	1,3	2,9
25	0,7	1,8
20	0,4	1,0
15	0,3	0,5

Таблица 96

Компонент	Количество нитрогуанидина в эвтектике %	Температура плавления эвтектики °С
NH_4NO_3	20	131,5
Азотнокислая соль гуанидина	41	166,5
Азотнокислая соль гуанидина 17,5% и NH_4NO_3 25,5%	57	113,2

Структурная формула нитрогуанидина следующая [120, 121, 122, 123]:



Нитрогуанидин обладает слабыми основными свойствами. В обычных условиях он представляет собой стабильное соединение. В горячей воде частично гидролизуется:

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHNO_2 \rightarrow NH_3+NO_2HN-CN \text{ (нитроцианамид),}$$

а при кипячении гидролиз идет очень интенсивно до образования газообразных продуктов:

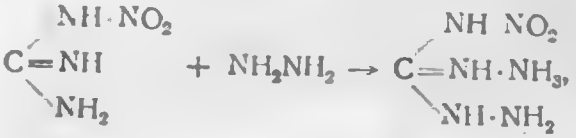
$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHNO_2 \xrightarrow{+H_2O} 2NH_3+N_2O+CO_2.$$

Потери в весе нитрогуанидина при нагревании его растворов в автоклаве при 120° за 48 час. составляют (в %):

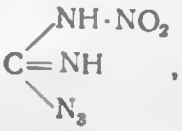
в кислой среде (pH=3,9÷6)	0,19
в нейтральной (pH=7÷9)	0,51
в щелочной (pH=8÷9)	2,74

(в скобках показано изменение pH во время нагревания) Как показывают эти данные, нитрогуанидин более стабилен в кислой среде.

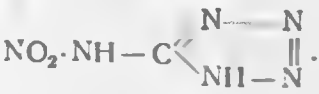
Нитрогуанидин с водным раствором гидразина дает взрывчатое вещество (с температурой плавления 182°):



которое под действием азотистоводородной кислоты (при 0°) превращается в азид нитрогуанидина

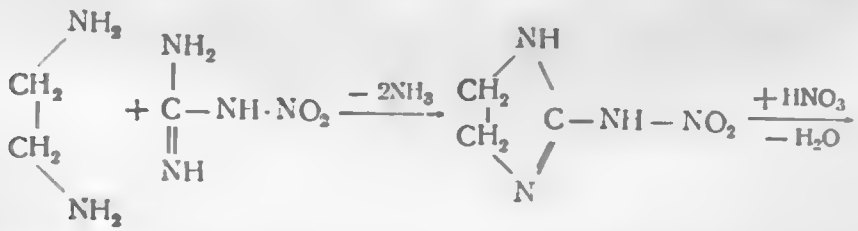


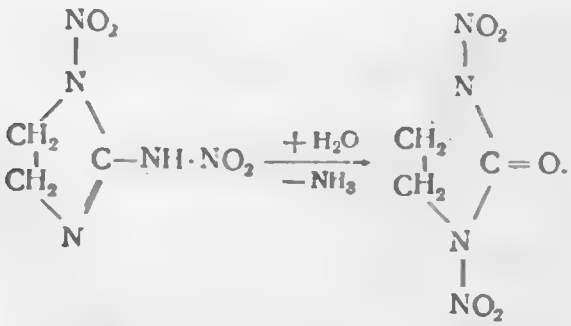
а при 70° — в нитроаминотетразол



Оба эти вещества являются инициирующими взрывчатыми веществами.

Под действием этилендиамина нитрогуанидин дает циклические производные:





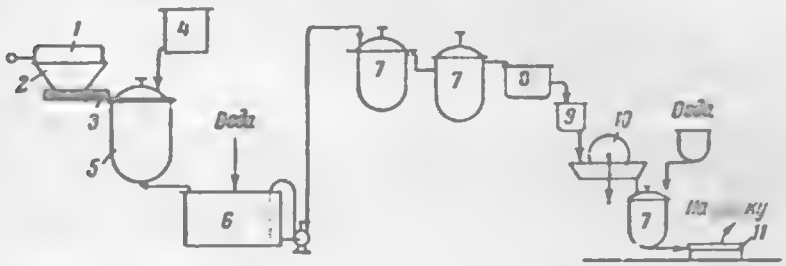
Взрывчатые свойства нитрогуанидина: фугасность 290—300 *мл*, бризантность 16,5 *мм*, скорость детонации 7920 *м/сек* при $\Delta = 1{,}56$ и 8440 *м/сек*

при Δ = 1,64. Чувствительность его к удару и трению значительно меньше, чем тротила [124, 125].

Способы получения. Известен ряд способов получения нитрогуанидина [126, 127, 128], в производстве же его получают дегидратацией нитрата гуанидина серной кислотой [129, 130]:

$$\begin{matrix} NH_2 \cdot HNO_3 \\ C=NH \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{-H_2O} \begin{matrix} NH \cdot NO_2 \\ C=NH \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Процесс ведут в 95%-ной серной кислоте, используя 2,5 вес. ч. ее на 1 вес. ч. нитрата. Применение менее концентрированной кислоты или меньшего количества ее снижает выход нитрогуанидина. Концентрированная (более 95%) H_2SO_4 разлагает нитрогуанидин. Оптимальная температура процесса 30°, время реакции 10 мин. При более высокой температуре или большем времени процесса готовый продукт частично



Фиг. 90. Схема получения нитрогуанидина.

1—сито, *2*—бункер, *3*—шнек-питатель, *4*—дозировочный бак кислоты, *5*—дегидратор (нитратор), *6*—бак [illegible], *7*—кристаллизаторы, *8*—холодильник, *9*—бак питатель, *10*—вакуум-фильтр, *11*—фильтр-воронка.

разлагается. Выделяют нитрогуанидин из реакционной массы путем разбавления отработанной серной кислоты до 18—20%-ной концентрации.

Поступающий в производство гуанидиннитрат испытывается в лаборатории перед дегидратацией. В стакан наливают 125 *г* 96%-ной H_2SO_4 и при температуре в течение 10 мин. вносят 50 *г* гуанидиннитрата, непрерывно перемешивая нитромассу. Процесс должен идти ровно, без скачков температуры и выделения белых паров. По окончании смешения массу выдерживают при 30° еще 30 мин., затем охлаждают до 0—5° и выливают в предварительно охлажденную воду (500 *мл*). Далее нитрогуанидин отфильтровывают на воронке Шотта, промывают холодной водой и сушат 10 час. при 60°.

Принципиальная схема производства нитрогуанидина показана на фиг. 90.

Сухой гуанидиннитрат с качающегося сита подают в бункер и оттуда с помощью шнек-питателя в дегидрататор, наполненный 96—98%-ной H_2SO_4. Серной кислоты берут 2,5 вес. ч. на 1 вес. ч. гуанидиннитрата. Реакцию проводят при 30—35° в течение 10 мин., затем массу спускают в бак-разбавитель, наполненный холодной водой. Разбавленная масса центробежным насосом качается в первый кристаллизатор, из которого перетекает во второй. Из второго кристаллизатора масса, пройдя дополнительное охлаждение в холодильнике, поступает на барабанный вакуум-фильтр и оттуда подается в кристаллизатор, заполненный кипящей водой.

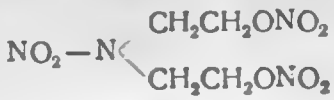
Перекристаллизацию ведут следующим образом. К горячему раствору (95—98°), состоящему из 300 *кг* нитрогуанидина, растворенного

в 6 $м^3$ воды, добавляют 7,5 *кг* нитрата аммония и 3 *кг* клея. Раствор при интенсивном перемешивании медленно (в течение часа) охлаждают до 15—16°, при этом нитрогуанидин кристаллизуется в виде достаточно плотного осадка (Δ — 0,8), который отжимают на фильтре и сушат в пневматической сушилке.

Мощность производства нитрогуанидина в Германии во время второй мировой войны составляла около 3000 *т* в месяц. Расходные коэффициенты: 1,36 *т* азотнокислой соли гуанидина и 3,0 *т* 98%-ной серной кислоты.

§ 3. Диэтанол-N-нитроаминдинитрат (дина)

Диэтанол-N-нитроаминдинитрат или дина



был впервые получен в 1942 г. Райтом [131], который в течение последующих лет значительно усовершенствовал первоначальный способ получения, найдя катализатор процесса N-нитрования. Дина по взрывчатым свойствам близка к гексогену.

В США с 1944 г. начали получать этот продукт на небольшой установке. Предполагалось значительное расширение производства дины и использование для этой цели установок для производства гексогена [109].

Дина применялась для снаряжения детонаторов морских орудий. Использование ее для снаряжения других объектов оказалось невозможным вследствие недостаточной стойкости, высокой чувствительности к удару и низкой температуры плавления.

Дина представляет собой кристаллический продукт; удельный вес ее $d_4^{15} = 1{,}67$, гравиметрическая плотность 0,8—0,9; температура плавления 49,5—51,5°; теплота плавления ее 23,5 *ккал/кг*, теплоемкость 0,38 *ккал/кг* °С. Продукт негигроскопичен и не летуч.

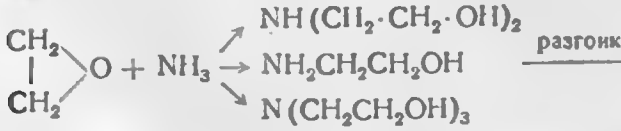
Концентрированная серная кислота разлагает дину даже при 0°. 10%-ный раствор щелочи вызывает разложение, но значительно более медленное.

В сухом состоянии чистый продукт достаточно стоек, в водной же среде и особенно в кипящей воде дина медленно разлагается (за 6 час разлагается около 30%).

В отличие от тэна и гексогена дина хорошо пластифицирует нитроцеллюлозу и может заменить в порохах нитроглицерин.

Взрывчатые свойства дины: теплота взрывчатого разложения 1250 *ккал/кг*, скорость детонации 7350 *м/сек* (при $\Delta = 1{,}47$). Чувствительность к удару и трению несколько меньше, чем у тэна, но больше, чем у гексогена.

Получают дину [132, 133] нитрованием диэтаноламина, а исходный диэтаноламин получают конденсацией окиси этилена с аммиаком по схеме



Конденсацию проводят при 60° под давлением. При конденсации образуется три продукта: моно-, ди- и триэтаноламины, вследствие чего выход необходимого продукта невысок. Присутствие моно- и триэтанол-

минов при нитровании диэтаноламина нежелательно вследствие образования из них нестабильных продуктов. Выделение и очистку диэтаноламина производят вакуум-разгонкой, при этом отбирают фракцию, кипящую при остаточном давлении в 10 *мм* рт. ст. в пределах 145—155°.

Обычное нитрование диэтаноламина приводит к образованию динитрата диэтаноламина, нитрование же в присутствии иона хлора, как катализатора, приводит к образованию дины. Каталитическое действие иона хлора на процесс образования N-нитроаминов из вторичных аминов открыто Райтом и применено им для синтеза дины [131, 132, 134].

Нитрование диэтаноламина в дину производится 98%-ной азотной кислотой (не содержащей окислов азота) при 20—30° в присутствии уксусного ангидрида и хлористого водорода в качестве катализатора. Вместо хлористого водорода можно брать его соли, например, хлористый цинк.

В присутствии катализатора выход продукта составляет около 90%, без катализатора выход мал. Процесс протекает по уравнению

$$HN\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix} + 3HNO_3 \xrightarrow{3(CH_3CO)_2O} \rightarrow NO_2\cdot N\begin{matrix}CH_2CH_2ONO_2\\CH_2CH_2ONO_2\end{matrix} + 6CH_3COOH.$$

В отсутствие катализатора водород аминогруппы не замещается на нитрогруппу, а происходит образование азотнокислой соли эфира:

$$HN\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix} + 3HNO_3 \rightarrow HNO_3\cdot HN\begin{matrix}CH_2CH_2ONO_2\\CH_2CH_2ONO_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Полученная соль представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 123°, она нестабильна, легко теряет HNO_3, обладает высокой гигроскопичностью, хорошо растворима в воде.

Если нитрование вести азотной кислотой, содержащей окислы азота, то образуется динитратдиэтанол-N-нитрозоамин по уравнению

$$HN\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix} + 2HNO_3 + HNO_2 \rightarrow NO\cdot N\begin{matrix}CH_2CH_2ONO_2\\CH_2CH_2ONO_2\end{matrix} + 3H_2O.$$

Полученное нитрозосоединение нестойко и легко разлагается с образованием окислов азота, которые в свою очередь разлагают основной продукт. Нитрозопроизводное может быть переведено в дину путем окисления группы NO до NO_2, например, персульфатом калия.

Технологический процесс получения дины. Первой стадией процесса является нитрование, которое осуществляют в нитраторе. В нитратор наливают уксусный ангидрид и к нему при перемешивании добавляют HNO_3 и диэтаноламин. HNO_3 берут на 10% больше теоретически необходимого количества. Катализатор 0,02 моля на 1 моль диэтаноламина вносят в уксусный ангидрид в начале процесса в виде насыщенного раствора HCl в диэтаноламине. Уксусного ангидрида берут 15 молей на 1 моль диэтаноламина. Компоненты сливают при 5—10° и затем выдерживают смесь 10 мин. при 40°. По окончании процесса с целью снижения коррозии аппаратуры реакционную смесь продувают от нитрозилхлорида. Затем массу из нитратора спускают в бак с холодной водой, чтобы снизить концентрацию отработанной кислоты до 30%. При этом часть примесей переходит в раствор. Полученные кристаллы отжимают,

промывают водой и раствором NaOH до pH=5,6—6,3. Отжатый продукт переносят в кипящую воду и в течение 15 мин обрабатывают острым паром.

Если исходный диэтаноламин низкого качества, то вместо воды берут раствор бикарбоната натрия и обрабатывают острым паром 8 мин, затем добавляют уксусную кислоту до нейтральной реакции и снова обрабатывают острым паром еще 7 мин. Расплавленную дину отделяют от горячего водного слоя и выливают в ацетон, взятый в количестве, необходимом для полного растворения. Полученный теплый ацетоновый раствор в алюминиевом сосуде с мешалкой разбавляют двумя объемами воды, содержащей 0,25% аммиака и при непрекращающемся перемешивании дают охладиться до 20—25°. При этом происходит кристаллизация дины.

ЧАСТЬ III

ЭФИРЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Глава девятая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Сложные эфиры азотной кислоты в прошлом имели большое военное и промышленное значение как бризантные взрывчатые вещества. Их применяли в чистом виде и в виде смесей (динамиты). Для этой цели использовали азотнокислые эфиры глицерина и целлюлозы — нитроглицерин и пироксилин. В настоящее время эти вещества, а также и ряд других эфиров азотной кислоты (нитрогликоль, динитродигликоль) используют для производства пороха. Как бризантное взрывчатое вещество применяется только тэн и лишь очень небольшое количество других азотнокислых эфиров идет для приготовления промышленных взрывчатых веществ — антигризутных и динамитов.

Применение динамитов для промышленных целей в большинстве стран кроме США, сравнительно с прошлым невелико. В настоящее время применяются высокопроцентные динамиты для работ в очень твердых породах, а также в тех случаях, когда патроны взрывчатого вещества должны выдерживать действие воды.

Эфиры азотной кислоты по своим свойствам резко отличаются от нитросоединений и нитроаминов вследствие того, что нитрогруппа связана с углеродом через кислород

$$\equiv C-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}.$$

Характерными реакциями азотнокислых эфиров являются реакции омыления или гидролиз (в присутствии щелочи)

$$RONO_2 + H_2O \rightleftarrows ROH + HNO_3,$$

а также реакция восстановления, в результате которой при действии водорода в момент выделения получается исходный спирт и аммиак:

$$RONO_2 + 4H_2 \rightarrow ROH + NH_3 + 2H_2O.$$

Специфична также реакция переэтерификации, в частности, реакция взаимодействия азотнокислых эфиров с серной кислотой, при которой нитрогруппа вытесняется сульфогруппой:

$$RONO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows ROSO_3H + HNO_3.$$

Связь нитрогруппы с углеродным атомом молекулы через кислород непрочна, поэтому азотнокислотные эфиры значительно менее стойки, чем нитросоединения и обладают большей чувствительностью к механическим воздействиям.

В отличие от реакции нитрования реакция образования азотнокислых эфиров

$$ROH + HNO_3 \rightleftarrows RONO_2 + H_2O$$

обратима (вследствие гидролизующего омыляющего действия воды). Обе реакции каталитически ускоряются ионами водорода, гидролиз же ускоряется также ионами гидроксила. Поэтому во время приготовления эфиров азотной кислоты необходимо либо иметь большой избыток азотной кислоты, либо удалять образующуюся воду с помощью какого-либо связывающего воду вещества, например, концентрированной серной кислоты. Азотная кислота, разбавленная водой, обычно окисляет спирт. При концентрации азотной кислоты ниже 77% этерификация таких спиртов, как глицерин, гликоль и т. п., не происходит, уступая место окислительным и отчасти гидролитическим реакциям, которые усиливаются с разбавлением кислоты и повышением температуры. Поэтому для приготовления азотнокислых эфиров пользуются либо концентрированной азотной кислотой, либо смесью азотной и серной кислот.

Серная кислота значительно ускоряет реакцию этерификации и уменьшает окисляющее действие азотной кислоты. Причина этого согласно современным взглядам состоит в том, что серная кислота взаимодействует с азотной кислотой, переводя ее в активную нитрующую, а также и этерифицирующую форму — катион $NO_2^{\oplus}$ по схеме

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus}.$$

Этерификацию спиртов азотной кислотой Ингольд [1] рассматривает как О-нитрование. Исследованием кинетики этого процесса показано, что здесь действует тот же механизм с катионом нитрония, что и при С-нитровании. Процесс идет в две стадии: присоединение $NO_2^{\oplus}$ (медленно) к молекуле спирта и затем отщепление замещаемого водорода (быстро) [1].

Серная кислота также предохраняет аппаратуру от разъедания и облегчает регенерацию отработанной кислоты.

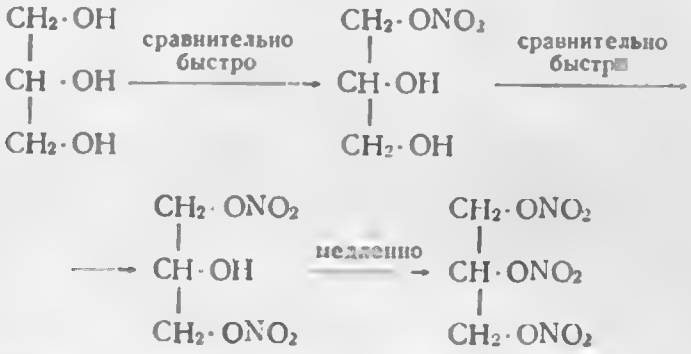
Скорость и полнота реакции этерификации зависят от состава кислотной смеси. Максимальная скорость достигается при применении смесей, содержащих 9—10% H_2O, причем дальнейшее понижение содержания воды не увеличивает степени этерификации, но приводит к заметному уменьшению скорости реакции.

Теоретическое объяснение этого факта было впервые дано А. В. Сапожниковым [12] на примере нитрования клетчатки. Как уже указывалось ранее (см. 33), Сапожников свои многочисленные опыты по этерификации клетчатки изобразил графически на треугольной диаграмме, где соотношения компонентов выражены в молярных процентах (см. фиг. 1).

Кислотные смеси, дающие одинаковую степень этерификации оказались расположенными в определенных областях треугольника, и А. В. Сапожников отделил их друг от друга кривыми. При этом обнаружилось, что область высоконитрованной клетчатки (одиннадцать групп NO_3) в левой части треугольника ограничивалась линией равных молекулярных отношений H_2SO_4 и H_2O, а в правой части треугольника — линией тройных смесей, в которых соотношение молекул серной и азотной кислот равно 2 : 1. Таким образом, наивысшая степень этерификации клетчатки имеет место при наличии азотной кислоты в состоянии свободного моногидрата, что обеспечивается эквимолекулярным соотношением серной кислоты и воды. Кислотные смеси, содержащие большее количество серной кислоты, дают низкоэтерифицированную клетчатку вследствие разложения азотных эфиров негидратированной серной кислотой.

Реакционная способность спиртов различна. Так, например, метиловый спирт взаимодействует с катионом нитрония примерно на 25% быстрее, чем толуол, в то же время α,α'-глицеридинитрат нитруется очень медленно. В многоатомных спиртах α гидроксильные группы значительно более реакционноспособны, чем β-гидроксильные группы. Согласно ра

боте Ингольда [1] механизм этерификации глицерина может быть представлен следующей схемой:



Предположение, что при этерификации спиртов серноазотной смесью имеет место подвижное равновесие:

$$R(OH) + H_2SO_4 \rightleftarrows R(OSO_3H) + H_2O;$$

$$R(OSO_3H) + HNO_3 \rightleftarrows R(ONO_2) + H_2SO_4,$$

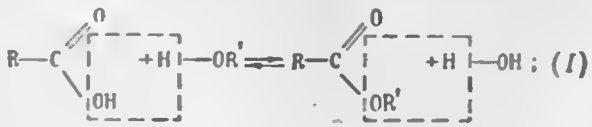
которое, как бы, определяет скорость процесса в зависимости от соотношений между серной и азотной кислотами и воды в исходной смеси, а также и в отработанной кислоте мало вероятно, так как скорость образования эфира азотной кислоты значительно больше, чем эфира серной кислоты.

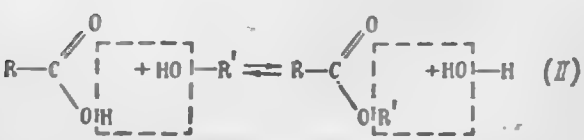
Повышение содержания азотной кислоты в отработанной кислоте увеличивает выход эфира азотной кислоты, а повышение содержания воды, наоборот, влечет за собой уменьшение выхода эфира вследствие гидролиза его.

При выборе состава кислотной смеси необходимо помнить также, что серная кислота играет роль не только фактора, ускоряющего этерификацию, но при определенном избытке она разлагает продукты этерификации, при этом эфиры азотной кислоты могут переходить в эфиры серной кислоты.

Для этерификации спиртов можно применить в качестве водоотнимающего средства уксусный ангидрид или смесь его с ледяной уксусной кислотой [3]. Такая этерификация по сравнению с этерификацией в присутствии серной кислоты имеет то преимущество, что во время реакции исключается образование сульфатов, наличие которых во взрывчатых азотнокислых эфирах является нежелательным, вследствие того, что они понижают их стойкость и затрудняют стабилизацию.

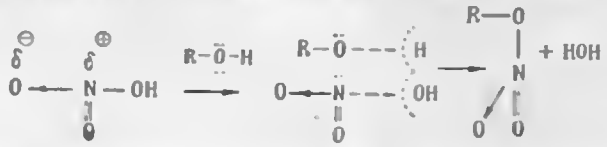
Для реакции этерификации—гидролиза возможны две схемы:





При этерификации спиртов азотной кислотой справедлива схема (I).

Механизм этерификации может быть представлен следующей схемой



Спирт образует с положительно заряженным азотом связь за счет свободной электронной пары кислорода в спирте. Одновременно в переходном состоянии OH отходит в виде аниона, а H—в виде катиона [4]. Реакция будет идти тем быстрее, чем больше частичный положительный заряд ($\delta^{\oplus}$) на азоте. Полным положительным зарядом обладает катион нитрония $NO_2^{\oplus}$, образующийся в результате взаимодействия азотной и серной кислоты или их смешении. Это и делает серно азотную кислоту смесь более сильным этерифицирующим агентом, чем чистая азотная кислота.

Получение эфиров азотной кислоты ведут при определенной температуре, обычно невысокой, так как повышение температуры увеличивает скорость не только этерификации, но и обратной реакции омыления, а также процессов окисления. Эти вредные процессы, как правило, приводят к пониженному выходу нитрата и увеличивают опасность производства.

Повышение температуры во время процесса выше определенного предела может привести к загоранию массы вследствие прогрессивно увеличивающихся скоростей реакции этерификации и окисления. Вследствие большого теплового эффекта окисления охлаждающая поверхность аппаратуры не обеспечивает полный отвод выделившегося тепла, температура реакционной массы прогрессивно растет и может достичь температуры воспламенения спирта и нитрата, что повлечет за собой взрыв.

Повышение температуры при этерификации особенно опасно для некоторых эфиров азотной кислоты из-за их низкой стойкости в кислом и неочищенном состоянии. Оно может вызвать саморазложение полученного продукта, которое часто ускоряется наличием окислов азота. Саморазложение эфиров азотной кислоты, как правило, остановить охлаждением не удается, и оно оканчивается загоранием или даже взрывом.

Глава десятая

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

А. ГЛИЦЕРИНТРИНИТРАТ

Глицеринтринитрат (нитроглицерин) представляет собой полный эфир глицерина и азотной кислоты. Его структурная формула

$$\begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2. \end{array}$$

Название нитроглицерин неправильно, так как это соединение не содержит нитрогрупп, связанных непосредственно с углеродом, но оно общепринято и сохранилось в технике.

Нитроглицерин является одним из самых мощных и чувствительных взрывчатых веществ, обращение с которым требует особого внимания и осторожности.

Впервые он был получен Собреро в 1846—1847 гг. Несмотря на свои взрывчатые свойства, нитроглицерин долгое время не находил

менения вследствие высокой чувствительности к удару. На возможность применения нитроглицерина указал знаменитый русский химик Н. Н. Зинин, который в 1854—1855 гг. во время Крымской войны совместно с военным инженером В. В. Петрушевским изготовил большое количество нитроглицерина и снаряжал им гранаты.

Шведский инженер Альфред Нобель, посетивший Н. Н. Зинина в 1862 г., познакомился с его работами. Убедившись в перспективности этого взрывчатого вещества, он после возвращения в Швецию в 1863 г. построил завод по производству нитроглицерина. В 1867 г. Нобель предложил применять нитроглицерин в виде динамита, что делало его менее опасным в обращении. С этого времени началось строительство заводов по производству нитроглицерина в большинстве стран Европы.

Великий русский химик Д. И. Менделеев в 1893 г. в статье «О пироколоидном порохе» писал: «Нитроглицерин применен был первый раз известным русским химиком Н. Н. Зининым во время Крымской войны, а затем В. В. Петрушевским в 60-х годах — ранее изобретателя и широкого применения динамита Нобеля и других нитроглицериновых препаратов» [1].

О работах Н. Н. Зинина и В. В. Петрушевского более подробно написано у Н. Радивановского [2].

Первое время нитроглицерин применяли в чистом виде для горных работ, а также в виде смесей (динамитов), более удобных в обращении благодаря твердому состоянию и большей безопасности. В конце XIX столетия А. Нобель предложил порох из нитроглицерина и коллоксилина. Бездымный порох на основе нитроглицерина обладает высокими баллистическими свойствами и в настоящее время почти весь нитроглицерин идет на производство бездымного пороха.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитроглицерина

Нитроглицерин представляет собой полный эфир азотной кислоты и глицерина, получаемый по уравнению

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3HNO_3 \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array} + 3H_2O.$$

Теоретически в реакции образования нитроглицерина участвуют *1 моль* глицерина и *3 моля* азотной кислоты. Этерификация идет последовательно в три ступени: в первой получается глицеринмононитрат, во второй — глицериндинитрат и в третьей — глицеринтринитрат. Сто частей глицерина должны давать 247 частей нитроглицерина. Практически такой выход никогда не достигается, так как реакция этерификации обратима, вследствие чего остается некоторое количество непревращенного глицерина, а также продукты неполной этерификации: глицеринмононитрат и глицериндинитрат. Константы равновесия всех этих реакций зависят от температуры процесса, количества и состава кислотной смеси.

Для более полного выхода нитроглицерина берут избыток азотной кислоты в 20% против теоретически необходимого количества. Обычно этерификацию проводят кислотной серно-азотной смесью. Максимальный выход нитроглицерина получается при применении безводных серно-азотных кислотных смесей, содержащих 50% и более HNO_3. Такие составы обеспечивают получение минимального объема отработанной кислоты. Это в свою очередь дает минимальные потери нитроглицерина с отработанной кислотой.

Установлено [3], что при этерификации глицерина серно-азотными смесями получаются всегда моноинтромоносульфаты, динитромоносульфаты, а также мононитродисульфаты. При этом последние два легко гидролизуются.

Количество смешанных эфиров зависит от состава кислотной смеси, состава отработанной кислоты и времени нитрования.

Отработанная кислота, содержащая значительное количество воды (более 12%), при соприкосновении с нитроглицерином вызывает омыление:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2O \rightleftarrows C_3H_5(ONO_2)_2OH + HNO_3;$$

$$C_3H_5(ONO_2)_2OH + H_2O \rightleftarrows C_3H_5(ONO_2)(OH)_2 + HNO_3.$$

При отсутствии или малом содержании HNO_3 в отработанной кислоте идет также процесс превращения азотно-кислого эфира в серно-кислый:

$$C_3H_5(ONO_2) + 3H_2SO_4 \rightleftarrows C_3H_5(OSO_3H)_3 + 3HNO_3,$$

в связи с чем выход нитроглицерина с течением времени снижается, что наглядно видно из табл. 97.

Таблица 97

Время соприкосновения нитроглицерина с отработанной кислотой мин.	Выход нитроглицерина из 100 г глицерина г	Понижение выхода нитроглицерина г
3	224,06	0,00
30	219,54	4,52
60	218,30	5,76
120	216,28	7,78

Если отработанная кислота содержит воды менее 12%, а HNO_3 более 8%, то процесс омыления практически не идет, имеет место лишь простое растворение нитроглицерина.

В производственных условиях средний выход нитроглицерина составляет 227—231 г на 100 г глицерина (91—94% от теоретического).

Исходным сырьем для получения нитроглицерина служат глицерин, называемый в этом случае динамитным, серная и азотная кислоты. Серная кислота применяется обычно в виде 20%-ного олеума, азотная кислота — в виде меланжа. Исходные кислоты перед употреблением отстаивают в течение 10—20 дней, чтобы освободить от шлама, который может в производстве ухудшить условия сепарации.

Долгое время единственным источником получения глицерина был животный жир, представляющий собой сложный эфир глицерина и жирных кислот. С целью получения глицерина жир обрабатывают раствором едкого натра. При этом идет реакция омыления (или гидролиза):

$$\begin{array}{l} H_2C-OCOR' \\ | \\ HC-OCOR'' \\ | \\ H_2C-OCOR''' \end{array} + 3NaOH \rightarrow \begin{array}{l} H_2C-OH \\ | \\ HC-OH \\ | \\ H_2C-OH \end{array} + NaOCOR' + NaOCOR'' + NaOCOR'''$$

Продуктами реакции являются глицерин и соли жирных кислот — мыла.

В 1938 г. был разработан способ получения глицерина из пропилена (получаемого при крекинге нефти). Синтез глицерина из пропилена ведут в четыре стадии.

1. Пропилен хлорируют до образования хлористого аллила:

$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CHCH_2Cl + HCl.$$

Хлорирование проводят в стальной трубке при 500°, используя большой избыток пропилена (на 1 объем хлора берут 4—7 объемов пропилена). В этих условиях преимущественно получаются не продукты присоединения хлора по месту двойной связи, а продукты замещения одного из атомов водорода хлором, без насыщения двойной связи. Продукты хлорирования разделяют на ректификационной установке.

2. Хлористый аллил подвергают гидролизу 5%-ным раствором щелочи, при этом образуется аллиловый спирт:

$$CH_2=CHCH_2Cl + NaOH = CH_2=CH\cdot CH_2OH + NaCl + H_2O.$$

Процесс ведут в непрерывнодействующих автоклавах при 70—100° под давлением (что вызывается сильной летучестью хлористого аллила, имеющего температуру кипения 45°). Полученный 5%-ный водно-соляной раствор аллилового спирта поступает в дистилляционную колонну, где отгоняют аллиловый спирт.

3. Аллиловый спирт превращают в монохлоргидрин глицерина действием газообразного хлора:

$$CH_2(OH)CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH_2Cl \\ \rightarrow CH_2(OH)CHClCH_2OH \end{cases} + HCl.$$

4. Образование глицерина путем гидролиза солянокислого раствора хлоргидринов концентрированным раствором едкого натра:

$$CH_2OHCH(OH)CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_2OHCHOHCH_2OH + NaCl;$$
$$CH_2OHCHClCH_2OH + NaOH \rightarrow CH_2OHCHOHCH_2OH + NaCl.$$

Полученный раствор глицерина упаривают под вакуумом. Общий выход глицерина из пропилена составляет 65—70% от теоретического.

Глицерин представляет собой густую маслянистую жидкость с температурой плавления 18,2°, склонную к значительному переохлаждению.

От чистоты и качества глицерина, предназначенного для производства нитроглицерина, зависит безопасность процесса этерификации и выход нитроглицерина. К динамитному глицерину предъявляются следующие основные требования:

1) содержание воды не более 1%;
2) удельный вес при 15° не менее 1,262;
3) отсутствие акролеина;
4) отсутствие сахара, глюкозы и других восстанавливающих веществ;
5) отсутствие белков и жирных кислот;
6) разбавленный водой глицерин должен иметь нейтральную реакцию на лакмус.

Эти требования ограничивают также количество примесей в глицерине, в том числе и таких, как триметиленгликоль ($CH_3—CHOH—CH_2OH$), полиглицерины ($CH_2OH—CHOH—CH_2—O—CH_2—CHOH—CH_2OH$) и др., которые снижают выход нитроглицерина.

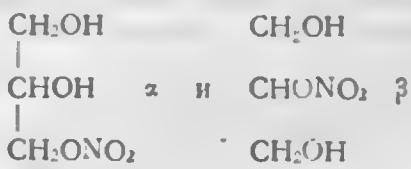
Однако при этерификации динамитного глицерина, удовлетворяющего всем требованиям технических условий, могут иметь место нежелательные явления, например медленное и неполное отделение от отработанной кислоты, образование стойкой эмульсии, плохое отстаивание при промывке и, наконец, низкий выход. Причиной этого могут быть примеси, не обнаруженные при испытании. По этой причине прежде чем пустить глицерин в производство проводят пробное получение из него нитроглицерина.

С этой целью 100 *г* глицерина (в Германии 90 *г*) медленно приливают в кислотную смесь состава: 60% HNO_3 и 40% H_2SO_4 (в Германии используют смесь состава: 50% HNO_3, 40% H_2SO_4 и 5% SO_3) при температуре 23° (в Германии при 30°). Процесс должен проходить без выделения бурых паров. Слив глицерина ведут 20 мин. (в Германии 15 мин.) и отстаивают 10 мин. В разделившихся жидкостях не должно быть хлопьев и шлама. Отсепарированный нитроглицерин сливают в воду, промывают и определяют выход его, который при удовлетворительном качестве исходного глицерина составляет не менее 228 *г* (92,5% от теоретического), а удельный вес — не менее 1,590.

Глицеринмононитрат — промежуточный продукт синтеза глицеринтринитрата и поэтому находится в нем как примесь. Вследствие

высокой растворимости основная часть его остается в отработанной кислоте, остальное количество переходит в промывную воду при промывке. Технического значения как самостоятельный продукт не имеет.

Глицеринмононитрат представляет собой бесцветное вязкое масло с удельным весом 1,41 при 15°. Он существует в двух формах — α и β, имеющих, по-видимому, следующее строение:



Температуры плавления: α формы — 58 , β-формы — 54°.

Глицеринмононитрат обладает высокой гигроскопичностью. Смешивается в любых соотношениях с водой и этиловым спиртом. В эфире не растворим. В химическом отношении ведет себя как спирт и как эфир азотной кислоты. Водный раствор его дает нейтральную реакцию.

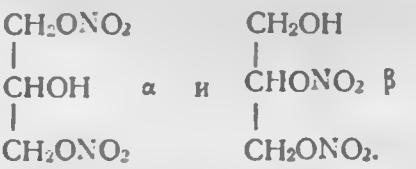
Глицеринмононитрат может быть получен омылением глицериндинитрата горячей водой.

Взрывчатые свойства глицеринмононитрата весьма слабо выражены вследствие резко отрицательного кислородного баланса. Теплота взрывчатого разложения его равна 572 *ккал/кг*. Расширение в бомбе Трауцля жидкий продукт дает 75 *мл*. К удару он не чувствителен.

Глицериндинитрат так же, как и глицеринмононитрат, является примесью в глицеринтринитрате, а по-видимому, тоже и промежуточным продуктом. Раньше при производстве нитроглицерина слабыми кислотами глицериндинитрат получался как побочный продукт в значительном количестве. Вследствие высокой растворимости он находился в отработанной кислоте и в промывной воде, откуда его и извлекали экстракцией.

Глицериндинитрат трудно кристаллизуется и поэтому замерзает при очень низких температурах. Добавка его к нитроглицерину до 50% делает продукт практически незамерзаемым в условиях зимы. Недостатком глицериндинитрата является его значительная растворимость в воде, что осложняет производство.

Глицериндинитрат существует в двух изомерных формах:



Технический продукт является смесью этих изомеров и имеет при 15° удельный вес 1,51. Глицериндинитрат представляет собой бесцветное вязкое масло, кипящее при 148° и 15 *мм* давления. При минус 40° он затвердевает в стекловидную массу. Летучесть его в два раза больше, чем нитроглицерина. Глицериндинитрат имеет жгучий вкус, ядовит, вызывает головную боль. Он легко растворяется в эфире, ацетоне, спирте, хлороформе; не растворим в четыреххлористом углероде и бензине. В 100 *г* воды при 15° растворяется 8 *г* глицериндинитрата и при 50° — 10 *г*. Продукт легко растворяется в разбавленных щелочах и кислотах. В крепкой серной кислоте распадается на глицеринмононитрат и глицеринсульфат.

Глицериндинитрат притягивает влагу из воздуха до 10% и образует гидрат $3C_3H_6N_2O_7 \cdot H_2O$ с содержанием 3,2% H_2O. При нагревании по-

следнего до 40—50° или стоянии в эксикаторе с водоотнимающим веществом он обезвоживается.

Глицериндинитрат легко желатинирует коллоксилин.

По взрывчатым свойствам глицериндинитрат уступает нитроглицерину. Теплота взрывчатого разложения его равна 1300 *ккал/кг*, расширение в бомбе Трауцля 500 *мл*.

Глицериндинитрат может быть получен при этерификации глицерина серно-азотной смесью, содержащей азотную кислоту в количестве, необходимом только для введения двух нитроэфирных групп. Однако продукт при этом способе получается загрязненный глицеринмоноинтратом и глицеринтринитратом. Для получения чистого глицериндинитрата процесс ведут одной азотной кислотой, для чего смешивают глицерин с трех-четырехкратным количеством концентрированной азотной кислоты.

Скорость этерификации глицерина одной азотной кислотой меньше, чем серно-азотной смесью, и равновесие наступает только после продолжительного стояния. Поэтому после растворения глицерина в концентрированной азотной кислоте (уд. вес 1,5) полученный раствор выдерживают в течение нескольких часов (2—6 час.) для завершения реакции. Азотная кислота должна содержать не менее 90% моногидрата и быть свободной от окислов азота.

Процесс ведут при перемешивании и охлаждении, поддерживая температуру 15—20°. По окончании раствор выливают в колотый лед или в смесь льда и воды и прибавляют мрамор или мел до прекращения выделения CO_2. В результате, раствор азотнокислого кальция получается настолько концентрированным, что удельный вес его превосходит удельный вес глицериндинитрата, и последний всплывает наверх.

Сырой продукт, несмотря на полную нейтрализацию кислоты, все же остается кислым, а поэтому требуется его стабилизация. Стабилизацию производят путем промывки при 40—50° раствором поваренной соли с небольшой добавкой соды. В 30%-ном растворе NaCl растворимость глицериндинитрата значительно ниже, чем в воде (2—3% вместо 10%). Соду удаляют промыванием свежим соляным раствором, и затем его используют повторно.

Глицериндинитрат гигроскопичен и его сушат пропусканием струи воздуха через нагретый раствор.

Глицеринтринитрат (нитроглицерин) в чистом виде представляет собой маслянистую бесцветную и прозрачную жидкость. Технический продукт окрашен в желтоватый или желто-коричневый цвет в зависимости от цвета исходного глицерина.

При 15—20° нитроглицерин не имеет запаха, при 50° заметен слабый своеобразный сладковатый запах. Вкус нитроглицерина сладковато-жгучий.

Удельный вес нитроглицерина $d_{15^\circ}^{20^\circ} = 1{,}596$ (по Льюису [4]); при 15° его плотность равна 1,6009, а при 25° — 1,5910 *г/см*^{3}. Удельный вес замерзшего нитроглицерина 1,735 (объем уменьшается на 8,26%). Вязкость нитроглицерина 0,360 *пуаз*. Упругость паров нитроглицерина при 20° составляет 0,0015 *мм*, при 60° — 0,060 *мм*, что вызывает потери его за 10 суток при 20° — 0,45% и при 50° — 1,68%. Теплота образования $\Delta Hp = 88{,}63$ *ккал/моль* [5], теплота сгорания $\Delta Hp = 1622$ *кал/г* [6].

При перегонке с водяным паром нитроглицерин разлагается, при этом выделяется HNO_3.

Нитроглицерин, затвердевая, может образовывать две формы — лабильную и стабильную с различными точками плавления и имеет склонность к переохлаждению. У нитроглицерина лабильной формы температура затвердевания 2,1°, температура плавления 2,8°; у стабильной формы соответственно 13,2°, 13,5°. Теплота кристаллизации нитроглицерина стабильной формы 33,2 *кал/г*, лабильной формы 5,2 *кал/г*. Теплота перехода лабильной формы в стабильную 28,0 *кал/г* [7].

Способность нитроглицерина к самопроизвольной кристаллизации очень мала, а к переохлаждению значительна. Обычно охлажденный нитроглицерин заставляют выкристаллизовываться, заражая его кристалликом. При больших количествах кристаллизация наступает легче, так как возможность образования центров кристаллизации возрастает. Один раз замерзший нитроглицерин (если при оттаивании он не был сильно нагрет) сравнительно легко замерзает без затравок. При нагревании от-

таявшего нитроглицерина до 50° наблюдается новая склонность к переохлаждению.

Химически чистый нитроглицерин затвердевает труднее, чем технический, и всегда в лабильной форме. Технический нитроглицерин затвердевает легче и, как правило, в стабильной форме.

Лабильная форма переходит в стабильную, если смесь перемешивать стеклянной палочкой, а в спокойном состоянии лабильная форма постепенно (в течение одной двух недель) переходит в стабильную форму, которая уже не может быть переведена в лабильную форму без предварительного расплавления.

Кристаллы лабильной формы нитроглицерина триклинической системы, а стабильной формы бипирамидальноромбической (фиг. 91).

При нагревании нитроглицерина свыше 60° наблюдается самопроизвольное повышение температуры вследствие разложения. При быстром нагревании до 180° и от прикосновения раскаленного железа нитроглицерин взрывается (до открытия капсюля-детонатора взрыв нитроглицерина возбуждали прикосновением раскаленного железного прута). Молния вызывает детонацию нитроглицерина.

Фиг. 91. Кристаллы нитроглицерина триклинической (справа) и бипирамидальноромбической (слева) систем.

Нитроглицерин отличается высокой растворимостью в большинстве органических растворителей. Он сам является хорошим растворителем, смешивается в любых пропорциях при обычной температуре с метиловым спиртом, ацетоном, этиловым эфиром, амилацетатом, уксусным эфиром, ледяной уксусной кислотой, бензолом, толуолом, ксилолом, фенолом, пиридином, нитробензолом, хлороформом, дихлорэтаном и др. Легкая растворимость в этиловом эфире, хлороформе и дихлорэтане используется для экстракции нитроглицерина из бездымного пороха и взрывчатых смесей благодаря низкой точке кипения этих растворителей и практической негорючести хлороформа и дихлорэтана. В глицерине нитроглицерин нерастворим.

В абсолютном этиловом спирте при обычной температуре нитроглицерин растворяется с трудом, а при повышенной температуре смешивается во всех пропорциях. По мере разведения этилового спирта растворимость нитроглицерина уменьшается: в 50%-ном спирте он мало растворим и при дальнейшем разбавлении водой нитроглицерин почти полностью выделяется из раствора.

Нитроглицерин трудно растворим в сероуглероде, что используется при анализе, например, в случае отделения нитроглицерина от нитросоединений, хорошо растворимых в сероуглероде.

Нитроглицерин легко растворяет нитросоединения, что имеет значение для производства пластичных и желатинированных взрывчатых веществ. 100 *г* его могут содержать в растворе при 20° около 35 *г* динитротолуола или 30 *г* тротила.

Со многими нитросоединениями нитроглицерин образует низкоплавкие эвтектические смеси, подробно изученные Урбанским [7]. В табл. 93 даны составы таких эвтектик.

Нитроглицерин способен растворять некоторые сорта нитроцеллюлозы. Так, состав из 2,5% коллоксилина и 97,5% нитроглицерина имеет вид желатинообразной массы. Растворенные в нитроглицерине ароматические нитросоединения способствуют желатинированию. Это свойство используют при приготовлении бездымного нитроглицеринового пороха и желатин-динамитов.

Нитроглицерин хорошо смешивается со многими эфирами азотной кислоты. Смеси его с нитрогликолем, динитродигликолем, динитроглице-

Таблица 98

Компоненты эвтектики	Форма стабильная		Форма лабильная	
	Содержание нитроглицерина в эвтектике %	Температура кристаллизации °С	Содержание нитроглицерина в эвтектике %	Температура кристаллизации °С
Нитробензол	45,5	—15,2	57,5	—22,9
Мета-динитробензол	82,5	5,0	88,0	—5,4
2,4-Динитротолуол	72,7	6,1	89,0	—4,1
2,4,6-Тринитротолуол	82,9	6,3	90,0	—4,0
Тетрил	90,0	9,8	94,0	—0,6
Гексоген	99,5	12,3	99,7	1,2
Нитрогликоль	около 20	около —30	около 40	около —40
Тэн	98,5	12,3	98,9	+1,3

рин [...] нитрохлоргидрином имеют большое практическое значение для получения труднозамерзающих динамитов.

Гигроскопичность нитроглицерина за 24 часа при 100%-ной относительной влажности равна 0,12%. Растворимость нитроглицерина в воде при различных температурах [6]: при 25° в 100 частях растворяется 0,14 части, при 69° 0,24 части. При температуре выше 80° начинается гидролиз [8].

Кислоты растворяют нитроглицерин, одновременно разлагая его. При этом выделяется азотная кислота и образуется эфир соответствующей кислоты. Так действует, например, серная кислота. Концентрированная азотная кислота смешивается с нитроглицерином в любых соотношениях, полученные растворы быстро разлагаются вследствие окисляющего действия азотной кислоты. В холодной соляной кислоте нитроглицерин нерастворим, при нагревании постепенно начинается разложение его с образованием хлористого нитрозила.

Неотмытый от кислот нитроглицерин легко разлагается, на что указывает его позеленение (появление растворенных окислов азота). Нитроглицерин, идущий на производство динамитов и бездымных порохов, не должен содержать даже следов кислоты, допустима щелочность не более 0,001%.

Нитроглицерин по своей природе является сложным эфиром. При восстановлении он образует глицерин, легко омыляется щелочами, образуя при этом глицераты и другие побочные продукты.

Характерной реакцией на нитроглицерин является действие на него анилина и серной кислоты, вызывающих пурпурно-красное окрашивание, переходящее при прибавлении воды в зеленое.

Нитроглицерин достаточно стоек при нормальной температуре, но при нагревании выше 50° начинает разлагаться. Продуктами разложения являются окислы азота, глицериновая кислота, щавелевая кислота и др. При разложении больших количеств нитроглицерина процесс может закончиться взрывом.

Нитроглицерин чрезвычайно ядовит [9], поэтому при работе с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Взрывчатые свойства нитроглицерина объясняются его химическим строением. Он имеет положительный кислородный баланс (3,5%) и является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ. Взрывчатое разложение нитроглицерина может быть вызвано нагреванием, механи-

ческим действием (удар или трение), действием капсюля-детонатора. При быстром нагревании (до 200°) он детонирует.

Нитроглицерин очень чувствителен к механическим воздействиям. В этом отношении он приближается к инициирующим ВВ и к ударным составам, а поэтому перевозить его опасно. Установка по производству нитроглицерина всегда располагается в системе комбината, использующего его на изготовление пороха или динамита. В крайних случаях нитроглицерин перевозят в виде растворов [10]. Нитроглицерин легко детонирует при ударе железа о железо, фарфора о фарфор. Замерзший он менее чувствителен к удару, но более чувствителен к трению и поэтому значительно опаснее.

Детонация нитроглицерина вызывается грузом в 2 *кг*, падающим с высоты 4 *см*. Нагретый нитроглицерин еще более чувствителен к удару. При прострелe пулей взрывается.

Нитроглицерин сравнительно мало восприимчив к детонации: для полного взрыва его нужен капсюль-детонатор № 8.

Теплота взрыва нитроглицерина 1480 *ккал/кг*, температура вспышки 200—205°, объем газообразных продуктов взрыва 716 *л/кг*. Он дает расширение в свинцовой бомбе 550 *мл* [6].

Скорость детонации жидкого нитроглицерина зависит от условий испытания главным образом от материала и диаметра трубки, в которой он находится, а также от начального импульса. В обычных условиях испытания скорость детонации не превышает 1100—2000 *м/сек*, при испытании в стальной трубке диаметром 25 *мм* — 8000—8500 *м/сек*. К. К. Андреев и А. Дзержкович [11] получили скорость детонации стабильной формы нитроглицерина 9150 *м/сек* при подрыве его в стальной трубке диаметром 22 *мм* капсюлем-детонатором № 8.

Такая же резкая зависимость от условий особенно от начального импульса наблюдается и при определении бризантного эффекта нитроглицерина. При подрыве гремучертутным капсюлем нитроглицерин обжимает свинцовый цилиндрик на 18,5 *мм*; азидотетриловый капсюль-детонатор дает полное разрушение цилиндрика, свидетельствующее о мощном дробящем эффекте этого вещества.

§ 2. Технология производства нитроглицерина

Получение нитроглицерина с последующей сепарацией его от отработанной кислоты является одной из самых опасных операций химической технологии. Для ведения ее требуется особенно тщательный контроль как сырья, так и аппаратуры. Необходимым условием безопасности производства является точное соблюдение технологии и правил работы, которая должна производиться высококвалифицированными рабочими и хорошо подготовленным инженерно-техническим персоналом.

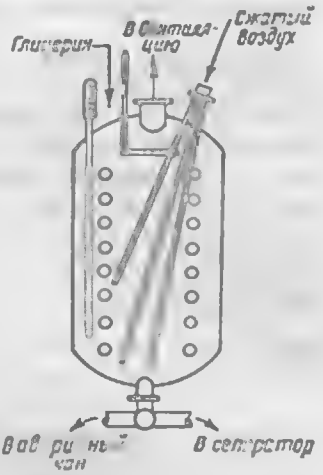
Однако возможность взрыва в производстве нитроглицерина все же полностью не исключается. Коренным решением вопроса безопасной работы обслуживающего персонала в этом производстве может быть только полный автоматический контроль его и дистанционное управление.

Периодические процессы

В прошлом веке нитроглицерин получали несколькими способами: способом Коппа, способом Бутми и Фоше и способом Нобеля.

Способ Нобеля в ряде стран сохранился до настоящего времени. Так в Германии во время второй мировой войны на одном из крупнейших заводов (Рейнсдорфский завод) по этому способу получали нитроглицерин, нитрогликоль и дигликольдинитрат.

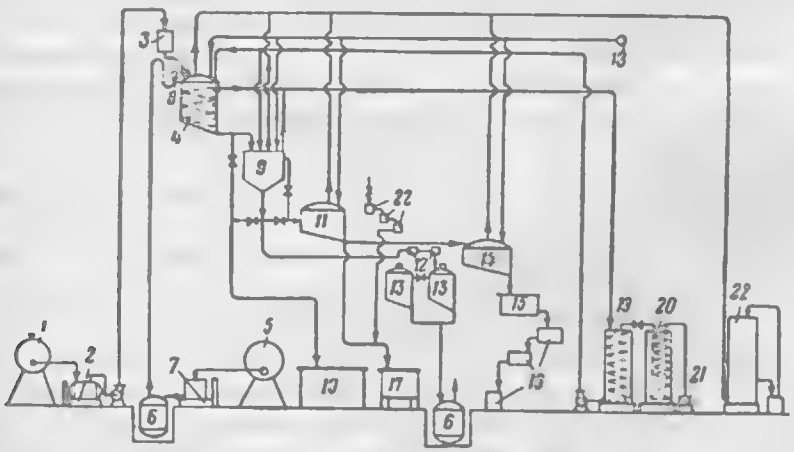
По способу Нобеля этерификация глицерина производится в цилиндрическом аппарате-нитраторе, имеющем конусообразное дно, от которого отходит спускная труба с трехходовым краном (фиг. 92). В нитраторе помещены змеевики для подачи воды для охлаждения. Перемешивание нитромассы осуществляется сжатым воздухом, вводимым через узкие трубки, одна из которых подходит к раструбу. Нитросмесь заливают в нитратор до половины его объема после предварительного осмотра аппарата и смазки крана вазелином. Весь процесс получения нитроглицерина осуществляется по схеме, изображенной на фиг. 93.



Фиг. 92. Нитратор Нобеля.

Из хранилища *1* (материал—литая сталь) кислотная смесь состава 55% HNO_3 и 45% H_2SO_4 поступает в сосуд, установленный на весах *2*, и после взвешивания (1290 *кг* на одну операцию) с помощью насоса передается в напорный бак *3*, а затем в нитратор *4* (из нержавеющей стали), в котором при перемешивании сжатым воздухом (около 2 *ат*) охлаждается до температуры 0—5°. Применяющийся для перемешивания сжатый воздух поступает из компрессора *18*.

Охлаждение нитратора производится системой змеевиковых холодильников (материал — нержавеющая сталь), расположенных внутри аппарата, через которые прогоняется солевой раствор. Последний при помощи насоса поступает по трубам с холодильной установки, состоящей из компрессора *21*, испарителя *19* и холодильника *20*. Температура солевого раствора от —5 до —10°.



Фиг. 93. Схема получения нитроглицерина по методу Нобеля.

1—хранилище кислотной смеси, *2* и *7*—весы, *3*—напорный бак, *4*—нитратор, *5*—хранилище глицерина, *6*—подъемник, *8*—распылитель глицерина, *9*—сепаратор, *10*—аварийный чан, *11*—чан предварительной промывки, *12*—гончарные горшки, *13*—отстойные сосуды, *14*—промывной чан, *15*—фильтровальный стол, *16*—ящики, *17*—сушилка, *18*—компрессор, *19*—испаритель, *20*—холодильник, *21*—поршневой компрессор, *22*—абсорбционная башня.

Из хранилища *5* глицерин при помощи подъемника *6* сжатым воздухом по трубам передается в находящийся в нитрационной мастерской опрокидывающийся сосуд (деревянный ящик, выложенный свинцом), стоящий на весах *7*. Глицерин взвешивается (на одну операцию берут

280 *кг*; в Италии, Англии и США бочки до 600 *кг*) и загружается в подъемник. При помощи сжатого воздуха (около 2 *ат*) глицерин поступает в распылитель *8* (материал — нержавеющая сталь), откуда в распыленном состоянии поступает в кислотную смесь, находящуюся в нитраторе *4*. Скорость слива глицерина регламентируется температурой реакционной смеси.

Глицерин в нитросмесь сливают при температуре 0—15° в течение 30 мин. Этерификация при низкой температуре позволяет проводить слив более быстро и обеспечивает больший выход нитроглицерина. Однако одновременно возникает опасность местного замерзания его. В том случае, когда аппарат охлаждается водой, длительность слива увеличивается до 50 мин., даже если прилив глицерина к нитросмеси производят в интервале температур 10—30°. Увеличение времени процесса, помимо снижения производительности системы, увеличивает опасность его, так как вероятность саморазложения нитроглицерина повышается.

В случае подъема температуры выше 30° во избежание разложения или взрыва реакционную массу немедленно спускают в аварийный чан *10*, где она смешивается с пятикратным количеством воды.

По окончании этерификации реакционную смесь охлаждают до 10°, после чего передают в сепаратор *9* (материал — нержавеющая сталь). Эмульсия нитроглицерина в отработанной кислоте при отсутствии перемешивания расслаивается (примерно в течение 30 мин.). Нитроглицерин всплывает наверх, отработанная кислота оседает на дно. Образуются два слоя. Сепарация нитроглицерина от отработанной кислоты производится в течение 30 мин.

Скорость расслаивания в значительной степени определяется разностью удельных весов жидкостей. Удельный вес нитроглицерина, как уже указывалось ранее, 1,6 при 15°, удельный вес отработанной кислоты 1,7 (состав ее для разных смесей колеблется в пределах: 70—74% H_2SO_4; 9—10% HNO_3; 15—19% H_2O и 2—2,5% нитроглицерина). Разность удельных весов, равная 0,1, является достаточной для сравнительно быстрой сепарации жидкостей при чистых исходных продуктах. Однако обычному отделению препятствует не только сильное эмульгирование жидкостей, происходящее вследствие воздушного перемешивания, но также примеси, поступающие с глицерином и кислотами. При неблагоприятных обстоятельствах сепарация может значительно затянуться.

На продолжительность сепарации влияют:

1) температура смеси (повышение температуры способствует сепарации);

2) форма сепаратора (малая высота слоя эмульсии способствует сепарации);

3) величина загрузки (большие количества сепарируются относительно быстрее);

4) примеси.

Использование первого фактора — повышения температуры — для ускорения сепарации в производстве нитроглицерина недопустимо вследствие малой стойкости кислого продукта. Второй фактор — форма сепаратора — обычно учитывается: с целью уменьшения слоя разделяющейся эмульсии делают сепараторы малой высоты или вводят внутрь полки.

Содержание примесей в исходных продуктах ограничивают. На глицерин имеются специальные технические условия, как об этом указывалось ранее. Кислотам, предназначенным для приготовления нитрующей смеси, дают отстояться от шлама, по крайней мере в течение двух дней.

С целью искусственного сокращения времени сепарации к концу этерификации в реакционную массу вводят незначительное количество (0,05—0,2% от веса глицерина) специальных добавок, например, предельные углеводороды (парафин, вазелин, парафиновое масло), которые,

изменяя поверхностное натяжение, ускоряют разделение эмульсии и облегчают всплывание нитроглицериновых капель (при этом не исключено и влияние флотационного эффекта). В описываемом производстве в качестве такой добавки прибавляют 70 *г* талька. Разумеется, подобные добавки должны быть индифферентными к нитромассе и удаляться водой при последующей промывке нитроглицерина.

Для уничтожения коллоидных силикатов, также затрудняющих сепарацию, Наум [12] рекомендует добавлять плавиковую кислоту или NaF, которые разлагают силикаты по уравнению

$$4NaF + SiO_2 + 2H_2SO_4 = SiF_4 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Улучшению сепарации в данном случае значительно способствует и образование пузырьков газа SiF_4. Поэтому для более эффективного действия NaF рекомендуется вводить в нитромассу непосредственно перед сепарацией.

Кислый нитроглицерин из сепаратора *9* передается в чан предварительной промывки *11* (материал — нержавеющая сталь), наполненный до половины холодной водой. В том случае, если температура в сепараторе начнет повышаться, производят охлаждение нитроглицерина пуском в змеевики солевого раствора. Если же наступает заметное разложение нитропродукта, его быстро спускают в аварийный чан *10*.

Вытекающий из сепаратора нитроглицерин содержит до 10% кислоты, состав которой не соответствует составу отработанной кислоты. Нитроглицерин содержит в растворе преимущественно азотную кислоту (4 части HNO_3 на 1 часть H_2SO_4), в то время как в отработанной кислоте на 1 часть HNO_3 приходится 9 частей H_2SO_4. Большая часть кислоты смывается водой в чане предварительной промывки, удаление же остатков требует очень интенсивного процесса очистки.

Промывку кислого нитроглицерина в чане предварительной промывки *11* производят в течение 5 мин. При этом отмывается основная масса кислот. При необходимости чан может охлаждаться водой.

Выделяющиеся из нитрационного аппарата *4*, сепаратора *9* и чана предварительной промывки *11* вместе с током воздуха кислые пары (в вентиляцию улетает до 2% азотной кислоты) направляются в абсорбционную башню *22* (материал — керамика), где они поглощаются водой.

Предварительно промытый нитроглицерин направляют в мастерскую окончательной промывки по трубам в виде водной эмульсии, которая создается путем пятиминутного сильного перемешивания нитроглицерина с водой.

В промывной чан *14* (деревянный, выложенный свинцом) загружают 300 *л* 4%-ного раствора соды и весь полученный нитроглицерин. Содержимое чана перемешивают воздухом. Промывку продолжают 20 мин. при температуре 40°. Отделенный от промывной воды продукт направляют на фильтрацию для очистки от слизистых примесей и других посторонних веществ.

Фильтрацию нитроглицерина производят через фланель на фильтровальном столе *15* (деревянные ящики, выложенные свинцом). Профильтрованный продукт хранят в деревянных ящиках *16*, выложенных свинцом, и перед употреблением повторно фильтруют. Из фильтровального отделения нитроглицерин поступает в смесительную мастерскую динамитного или порохового производства.

Кислая промывная вода, отделенная от нитроглицерина в чане предварительной промывки *11*, направляется в ловушечное отделение, в котором установлено два ряда ловушек *17* (материал — нержавеющая сталь). Собирающийся в ловушках нитроглицерин передают на промывку в мастерскую промывки.

После отделения нитроглицерина кислая промывная вода из ловушки передается в подъемник *6* (материал — нержавеющая сталь), из которого сжатым воздухом по трубам направляется в цершторколонну.

Отработанная кислота в количестве 850 *кг* поступает для дополнительного отстоя в гончарные горшки *12* и оттуда последовательно в отстойники *13*, где хранится в течение 48 час., после чего выделившийся нитроглицерин вновь отделяется и промывается, а кислота подъемником *6* направляется в цершторколонну, куда поступают также и кислые воды из чана предварительной промывки.

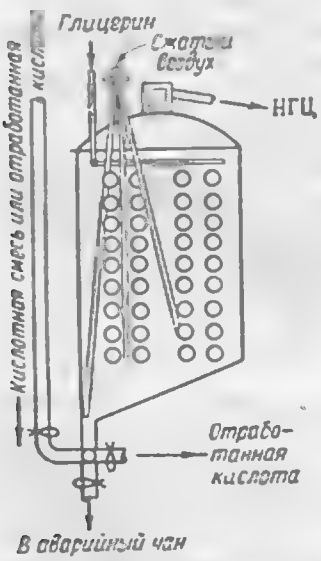
Двухступенчатое отстаивание отработанной кислоты позволяет повысить выход нитроглицерина, однако ценой постоянной опасности возникновения разложения в отстойных колоннах.

Выход нитроглицерина составляет около 94% от теоретического.

В 1943 г. Рейнсдорфским заводом было выработано 6510 *т* нитроглицерина. Расход материалов на 1 *т* нитроглицерина был следующий:

Глицерин	429,7 *кг*
Нитросмесь	1982,5 *кг*
Возвращаются после переработки отработанной кислоты:	
серной	919,4 *кг*
азотной	233,9 *кг*
Пар	1950 *кг*
Электроэнергия	81,90 *квт-ч*
Вода	57,68 $м^3$
Воздух	273,1 $м^3$

Метод Нобеля имеет много недостатков. Наиболее существенными из них, помимо того, что процесс периодический, является наличие кранов на переливных трубах для нитроглицерина и необходимость помещать нитратор высоко на площадку, чтобы обеспечить самотек нитромассы в сепаратор. Эти конструктивные особенности значительно усугубляют опасность работы.



Фиг. 94. Нитратор-сепаратор

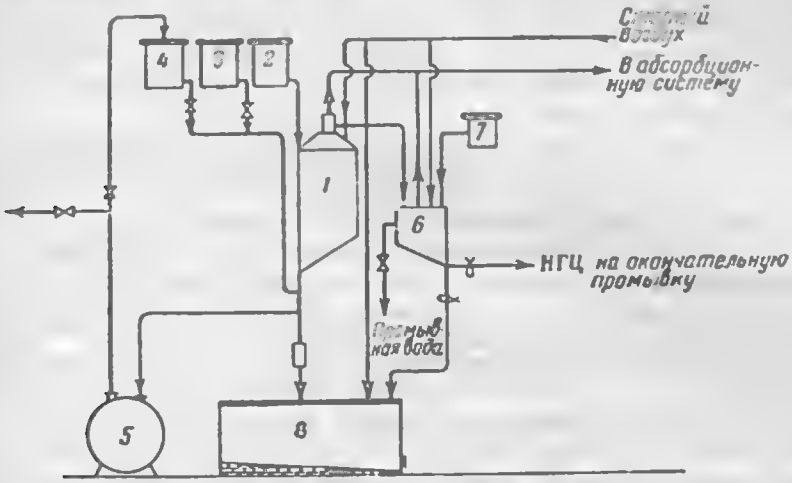
До настоящего времени применяется периодический способ производства нитроглицерина Натана, Томсона и Ринтула, принятый в производство с 1904 г. Этот способ несколько совершеннее способа Нобеля. Основными преимуществами его является компактность, применение на линиях нитроглицерина зажимов вместо кранов и непрерывное передавливание во время сепарации отслаивающегося нитроглицерина в чан предварительной промывки. Это исключает накапливание в сепараторе больших количеств неотмытого (а следовательно, и нестабильного) нитроглицерина, что снижает опасность производства.

Компактность установки этого способа обеспечивается тем, что этерификация и сепарация осуществляются в одном и том же аппарате.

Аппарат (фиг. 94) представляет собой цилиндрический сосуд со скошенным острым днищем и конической верхней частью. К днищу подходит вертикальная труба для подачи кислот. К этой трубе на расстоянии 30 *см* от днища подведены три патрубка. Один соединяет нитратор с напорными баками для кислотной смеси и отработанной кислоты, другой — с приемником для отработанной кислоты и третий — с аварийным чаном. Труба спущена на 30 *см* для того, чтобы при перемешивании нитроглицерин ни в коем случае не попадал в восходящую часть. Верхняя часть нитратора заканчивается смотровым стеклом и трубой, соединенной с ба

ем предварительной промывки нитроглицерина. Нитратор снабжен змеевиком, термометром и трубками для подвода сжатого воздуха.

Этерификация в нитраторе производится как обычно. В нижнюю часть его через трубу заливают нитросмесь, а сверху подают глицерин. По окончании процесса воздушное перемешивание прекращают и начинают сепарацию. Через смотровое стекло следят за появлением слоя нитроглицерина. Как только слой появляется, отстоявшийся нитроглицерин начинают постепенно выдавливать в бак предварительной промывки с помощью отработанной кислоты, подаваемой по той же трубе, по которой заливали нитросмесь. Такой способ сепарации более отвечает требованиям техники безопасности. Отработанная кислота на ночь оставляется в нитраторе, что уменьшает его коррозию.



Фиг. 95. Схема получения нитроглицерина по методу Натана, Томсона и Рентула.

1—нитратор, *2*—мерник глицерина, *3*—мерник кислотной смеси, *4*—мерник отработанной кислоты, *5*—подъемник, *6*—бак предварительной промывки, *7*—бак для воды, *8*—аварийный чан.

Принципиальная схема получения нитроглицерина по способу Натана, Томсона и Рентула показана на фиг. 95.

Исходную смесь готовят заранее. Обычно применяют смеси следующего состава: 48—50% HNO_3; 47—51% H_2SO_4; не более 1% H_2O. Смесь выстаивается в течение не менее двух суток. Количество ее берут с таким расчетом, чтобы иметь избыток HNO_3 от теоретически необходимого количества в летнее время 20—22%, в зимнее время 18—20%. Модуль ванны 5 : 1.

Глицерин перед этерификацией подогревают до 45—50° и отвешивают на десятичных весах.

Перед началом процесса проверяют исправность оборудования, в нитратор заливают нитросмесь и охлаждают ее до 8—10°. Затем начинается подача глицерина через форсунку-распылитель. Слив глицерина ведут так, чтобы в течение 10 мин. поднять температуру содержимого нитратора до 23°, после чего держат температуру постоянной.

После окончания слива глицерина производят пятиминутное перемешивание и нитромассу охлаждают до 17—18°, а затем прекращают подачу сжатого воздуха и начинают сепарацию. При этом открывают кран для впуска отработанной кислоты, которая поднимает отстоявшийся нитроглицерин к сливному желобу и через него нитроглицерин попадает в аппарат предварительной промывки, наполненный водой температурой 15—17° и с включенным воздушным перемешиванием.

Промывка и фильтрация производятся практически так же, как и в способе Нобеля.

Техника безопасности при периодических процессах. Основным условием безопасности производства нитроглицерина является чистота исходных материалов. Как уже указывалось, особые требования предъявляются к глицерину. Значительное влияние на степень опасности оказывает правильный состав кислотной смеси, поэтому последнюю перед пуском в производство подвергают тщательному анализу.

Опасность производства зависит также от конструкции аппарата. Например, очень важной деталью аппарата является перемешивающее устройство. Сжатым воздухом даже при наличии нескольких трубок, подводящих воздух, нельзя достигнуть хорошего перемешивания во всех частях аппарата. Образование зон застоя, так же как и прекращение перемешивания при незавершенной реакции, особенно в период слива, вызывает местные перегревы, являющиеся очагами разложения, и по этой причине недопустимо.

В случае прекращения перемешивания и невозможности его немедленного возобновления необходимо прекратить слив компонентов и содержимое аппарата слить в аварийный чан.

Особенно опасно пропускание воды змеевиком, так как это может вызвать резкие местные перегревы. Для предотвращения попадания воды из прохудившегося змеевика в нитромассу вода в змеевик должна подаваться не под напором, а просасываться. Кроме того, важно применять профилактические меры, предупреждающие течь змеевика. Для этого раз в сутки испытывают змеевик на водонепроницаемость. Обычно змеевик оставляют на ночь при закрытом отводном кране под давлением и утром проверяют. Производить работу круглые сутки в одном и том же аппарате не рекомендуется.

Прекращение подачи воды в змеевик во время слива компонентов немедленно повлечет за собой перегрев массы, что недопустимо. Поэтому, если невозможно возобновить охлаждение немедленно и если реакция не завершена, необходимо прекратить слив компонентов и, усилив перемешивание, следить за температурой; если температура поднимается до 30°, то содержимое нитратора следует слить в аварийный чан.

При нормальном ходе процесса температура нитромассы поднимается плавно и легко регулируется скоростью слива глицерина (при одновременном охлаждении с помощью воды или рассола, подаваемых в змеевик). При ненормальном ходе процесса температура поднимается скачками, что свидетельствует о местных перегревах. В таких случаях усиливают перемешивание. Если температура продолжает повышаться, необходимо, не дожидаясь разогрева массы до 30°, спустить содержимое аппарата в аварийный чан, предварительно выключив подачу глицерина.

Сепарация является наиболее опасной операцией, так как кислый нитроглицерин обладает низкой стойкостью и при отсутствии перемешивания могут возникнуть местные перегревы, что приведет к разложению нитроглицерина. Указанные процессы наиболее легко могут возникнуть при незавершенной реакции, при наличии непронитрованного глицерина или крепкой отработанной кислоты. По этой причине особенно опасна задержка нитроглицерина в сепараторе.

При самопроизвольном повышении температуры в сепараторе необходимо включить перемешивание, а если эта мера не снизит температуру, то спустить содержимое сепаратора в аварийный чан.

Во всех случаях возникновения опасности и связанной с этим необходимости спуска нитромассы в аварийный чан, мастер, ведущий процесс, после открытия им спускного крана покидает мастерскую, предупредив остальных рабочих об опасности и необходимости скрыться в убежище.

Аварийный чан должен содержать не менее чем пятикратный объем воды по сравнению с нитромассой, находящейся в нитраторе или сепараторе, и иметь подвод воздуха для перемешивания. Дно чана наклонное для удобства сбора нитроглицерина.

Выпуск нитромассы в аварийный чан сопровождается выделением большого количества окислов азота, что создает угрозу взрыва. По этой причине некоторые считают, что аварийный чан необходимо помещать вне мастерской. Однако следует иметь в виду, что отдаление чана может привести к взрыву нитроглицерина в трубе во время спуска нитромассы.

Наум [12] отмечает, что спуск содержимого нитратора или сепаратора в аварийный чан не всегда спасает положение. Из 100 случаев 20 кончаются взрывом в баке, иногда остаток нитроглицерина взрывается в нитраторе. Для более безопасного спуска нитромассы аппараты (нитратор и сепаратор) снабжаются кранами, открывающимися автоматически, например, с помощью сжатого воздуха. Пуск автомата в действие может быть произведен не только непосредственно с рабочего места аппаратчика, но также и из убежища.

При включении автомата для спуска нитромассы в аварийный чан начинает работать сигнализация, предупреждающая об опасности всех лиц, находящихся в данном помещении.

Непрерывные процессы получения нитроглицерина. При получении нитроглицерина периодическими методами большое количество его скопляется в цехе. При таком положении в случае взрыва могут произойти большие разрушения. Опасность нитроглицеринового производства может быть значительно снижена использованием установок непрерывного действия, которые приобретают все большее распространение.

При непрерывном способе в каждый данный момент в процессе находится сравнительно небольшое количество взрывчатого вещества, вследствие чего значительно снижается возможность передачи взрыва в другие мастерские и до минимума уменьшается причиняемый при взрыве ущерб.

Картер [13] иллюстрирует сказанное следующими величинами в процентах к часовой производительности: максимальное количество нитроглицерина при периодическом способе составляет в нитраторе 200 *кг*, в сепараторе 200 *кг*, а при непрерывном 36 *кг* и 4 *кг* соответственно.

В настоящее время управление непрерывным процессом полностью автоматизировано. Управление производится в особой пристройке за валом мастерской и обеспечивает значительно большую надежность работы установки [14].

Стимулом для создания непрерывных процессов является также большой рост производства нитроглицериновых порохов.

Установки непрерывного действия в настоящее время имеются во многих странах — в Англии, США, Франции, Германии, Бельгии, Швеции, Канаде и др. [13, 15, 16].

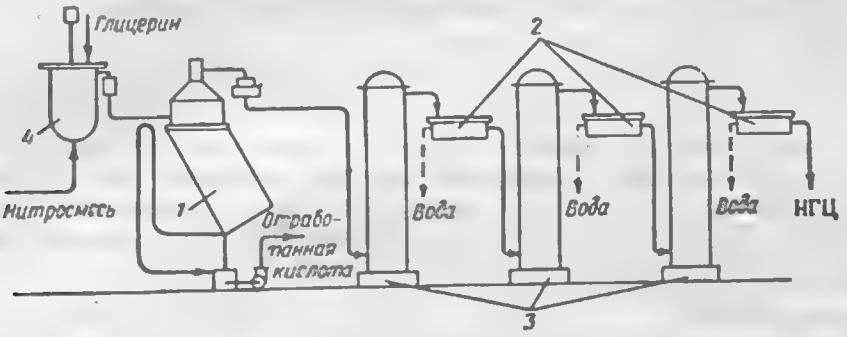
Первая установка непрерывного действия производительностью 100 *кг* в час была организована в 1928 г. А. Шмидом и К. Шмидом в Чехословакии, и затем процесс Шмида, несколько измененный фирмой DAT, был применен в Германии [17, 18, 19] и Австрии [20]. Мощность производственных установок, работающих по способу Шмида, в настоящее время достигает 1200 *кг* нитроглицерина в час.

На фиг. 96 показана схема поточного производства нитроглицерина на немецких заводах по способу Шмида, реализованному фирмой «Майснер» [17]. Самым важным в системе является одновременная подача глицерина и нитросмеси в необходимых количествах.

В первых установках компоненты дозировались в нитратор поршневыми насосами. Поршневой насос обеспечивал подачу постоянной струи глицерина независимо от вязкости. Насосы для глицерина и нитросмеси

устанавливались на одном валу, причем внутренние размеры насосов подбирались так, чтобы глицерин и кислотная смесь подавались в нужных количествах.

На современных установках автоматическая дозировка всех компонентов (включая промывную воду) производится через дозирующие устройства в следующем порядке Нитросмесь, проходя через фильтр в дозатор, поступает далее в специальный приемник, установленный в нитрационной мастерской. По наполнении последнего в нем при помощи сжатого воздуха создается давление точно 1 *ати*, которое поддерживается постоянным в течение все о времени работы установки. Постоянство давления в приемнике устанавливается регулятором подачи сжатого воздуха. Дозатор соединен также с маленьким воздушным сосудом при помощи трубопровода, подходящего ко дну дозатора. Этот сосуд также предназначен для поддержания постоянного давления в приемнике в случае увеличения поступления нитросмеси.



Фиг. 96. Схема непрерывного производства нитроглицерина (НГЦ)
1 и 2—сепараторы, *3*—промывные колонки, *4*—нитратор.

Глицерин для поддержания постоянства его вязкости перед поступлением в нитрационный аппарат нагревается при помощи автоматически регулирующего его температуру приспособления. В конце трубопровода, подводящего глицерин, установлены две дюзы, которые при постоянстве подачи воздуха устанавливаются на подачу в аппарат необходимого количества глицерина.

Для наблюдения за точностью дозировки глицерина, проходящего через дюзы, последние связаны с очень чувствительным контрольным приспособлением, прекращающим поступление глицерина в нитрационный аппарат в случае остановки мешалки. На кислотопроводе установлен также ротаметр. Эти дозирующие приспособления обеспечивают очень высокую точность дозировки (отклонения максимум 0,3%).

Этерификация глицерина происходит в нитраторе. Глицерин поступает сверху, вначале в слабую, почти отработанную кислоту. Свежая нитросмесь входит снизу, разбавляется находящейся в аппарате отработанной кислотой и прогоняется мешалкой через холодильное пространство аппарата. Так как количества реагирующих компонентов точно соответствуют мощности охлаждающей поверхности, способной отнять выделяющееся тепло, то резкого повышения температуры во время процесса не происходит.

В нитраторе непрерывного действия условия этерификации более мягкие, чем в периодической системе, так как реакция идет в среде отработанной кислоты. Производительность нитратора зависит от его охлаждающей поверхности.

На фиг. 97 показано устройство нитратора Шмида, а на фиг. 99 — нитратора фирмы «Мансиер». Во втором типе нитратора поверхность охлаждения больше, она представляет собой вертикально установленные

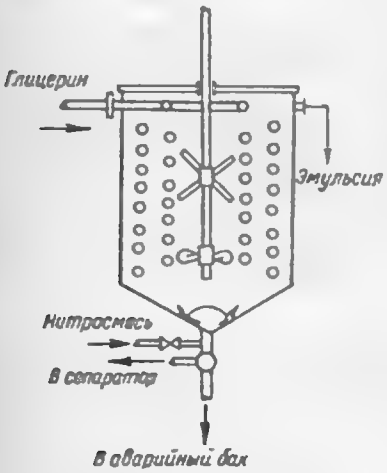
по окружности трубки (300 шт.). Охлаждающий рассол поступает в межтрубное пространство снизу и выходит сверху.

Нитросмесь как в первом, так и во втором аппаратах подается под пластину, направляющую ее к наружным стенкам нитратора для охлаждения. Нитромасса вытекает из верхней части нитратора в сепаратор.

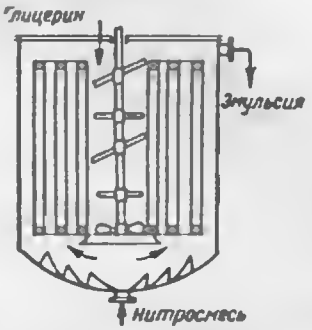
Установленная в нитрационном аппарате мешалка работает, как пропеллерный насос, поднимая реакционную смесь снизу, и прогоняя ее через систему расположенных внутри аппарата змеевиков.

Благодаря созданию тонкой эмульсии нитроглицерина в отработанной кислоте, как показали специально проведенные опыты, реакционная масса становится совершенно безопасной в отношении взрыва. Даже при подрыве капсюлем-детонатором № 8 не удается вызвать ее детонацию.

Вследствие быстрого течения реакции этерификации и благодаря применению механического перемешивания улетучивание азотной кислоты из аппарата почти не происходит. В результате этого выход нитропродукта повышается более чем на 1% по сравнению с периодическим способом нитрования.



Фиг. 97. Нитратор Шмида.



Фиг. 98. Нитратор фирмы «Майснер».

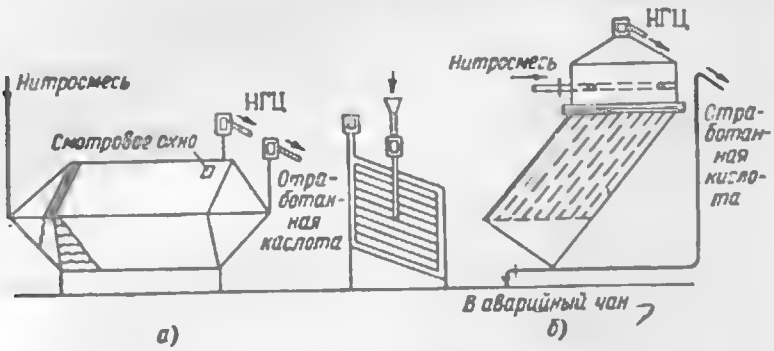
Эмульгированный в отработанной кислоте нитроглицерин поступает в сепаратор.

Для ускорения сепарации А. Шмидом сконструирован сепаратор с таким расчетом, чтобы сократить до минимума толщину слоя эмульсии и облегчить выделение капель нитроглицерина. Сепаратор (фиг. 99, *а*) представляет собой скошенную призму, оканчивающуюся двумя пирамидами. В одну из пирамид поступает эмульсия, из другой выходит отработанная кислота. Внутри сепаратора расположены параллельно одна другой рифленые пластины. Во время движения эмульсии по этим пластинам на коротком отрезке пути нитроглицерин быстро отделяется от отработанной кислоты и, соединяясь с остальным отделившимся нитроглицерином, собирающимся на внутренней поверхности пластин, по желобу быстро направляется вверх.

На фиг. 99, *б* показан усовершенствованный сепаратор Шмида (примененный фирмой «Майснер»), представляющий собой ящик, имеющий форму параллелепипеда с квадратным основанием. Внутри сепаратора имеется тридцать волнистых перегородок. Ввод эмульсии сделан над перегородками в верхней части сепаратора. Это обеспечивает лучшую очистку отработанной кислоты от нитроглицерина, так как из нитроглицерина быстрее выделяется эмульгированная кислота, чем из кислоты — эмульгированный нитроглицерин. Крышка оканчивается в верхней части стеклянным цилиндром для слива нитроглицерина. Отработанная кислота выводится из нижней части сепаратора через U-образную труб-

ку таким образом, чтобы перелив кислоты был на 30 *см* ниже перелива нитроглицерина. Перед началом работы сепаратор заполняется отработанной кислотой от предыдущей операции. Отработанная кислота после сепарации в сепараторе такого типа обычно содержит 0,1—0,3% эмульгированного нитроглицерина и имеет примерно следующий состав: 12% HNO_3; 72% H_2SO_4; 14% H_2O; около 2% растворенного нитроглицерина и около 0,3% нитроглицерина в виде эмульсии.

Нитроглицерин, поступающий из сепаратора, прозрачен, однако в нем растворено довольно большое количество азотной кислоты (до 7%), а также 0,5% H_2SO_4, 0,1% H_2O, 1,5% динитроглицерина. Основная масса кислоты отмывается от кислого продукта очень легко, остатки же кислот можно отмыть только применяя интенсивное перемешивание нитрогли



Фиг. 99. Сепараторы:
а—Шмида, *б*—«Мальснер».

церина с промывной водой или с содовым раствором в течение длительного промежутка времени.

Промывка кислого нитроглицерина производится в промывных колоннах, состоящих из 25 стеклянных царг, между которыми зажаты листы перфорированной нержавеющей стали. В нижнюю часть колонны подаются кислый нитроглицерин, промывная вода и сжатый воздух. Нитроглицерин в виде эмульсии поднимается и поступает в сепаратор, откуда идет в следующую колонну. Всего в системе 5—6 промывных колонн и столько же сепараторов. В первых двух колоннах промывка ведется горячей водой, в третьей — слабым содовым раствором, а в четвертой — снова водой.

Двухступенчатая промывка нитроглицерина также при параллельном токе компонентов обеспечивает меньшие потери продукта и меньшее время сепарации. Промывка осуществляется в стеклянной колонне на дне которой имеется перфорированная перегородка [21]. Промывная жидкость прогоняется форсункой через дно колонки и вместе со сжатым воздухом, которым эмульгирует находящийся в ней нитроглицерин, поднимается к верху колонны и переливается через ее край в промежуточный сепаратор. Из сепаратора нитроглицерин, собравшийся на его дне, попадает в другую такую же колонну, в то время как промывная вода проходит через отстойник, где собирается нитроглицерин.

Уменьшение числа промывок сокращает потери нитроглицерина. Коэффициент распределения азотной кислоты между нитроглицерином и водой таков что, применяя равный объем воды, можно получить нитроглицерин с кислотностью меньшей 0,2% HNO_3 путем однократной промывки нитроглицерина, если только имеет место хорошее смешение и достаточно тщательная сепарация. При этих условиях оставшаяся кислота удаляется лишь одной промывкой слабым раствором соды.

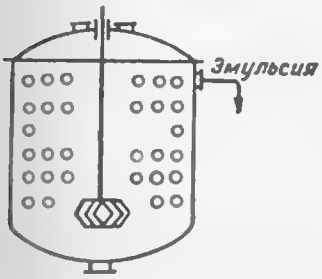
Условия стабилизации по двухколонному способу показаны в табл. 99.

Таблица 99

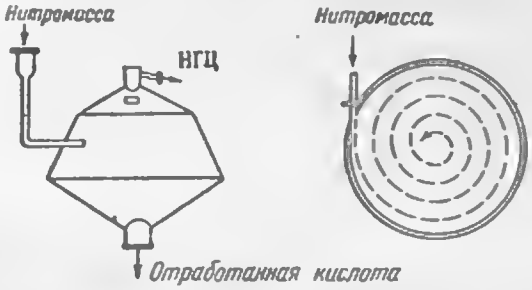
Номер колонны	Внутренний диаметр *см*	Промывная жидкость	Отношение объема промывной жидкости к объему нитроглицерина	Температура при входе в колонну в °С		Температура жидкости при выходе °С
				промывной жидкости	нитроглицерина	
1	9	Вода	1:1	22	19	30
2	11	2,5%-ный раствор Na_2CO_3	2:3	40	29	34

При этом способе промывки потери нитроглицерина достигают 0,22%, в то время как при промывке в трех колоннах — 0,31%, а в пяти колоннах — 0,49%.

В Германии нитроглицерин промывали в трех колоннах противоточным методом [17]. Это позволило еще больше повысить выход нитроглицерина за счет снижения количества промывной жидкости, уносящей после промывки часть продукта. По противоточному методу одна порция раствора используется во всех трех колоннах. Промывка производилась холодной водой (15°) и 3—5%-ным содовым раствором.



Фиг. 100. Нитратор Биацци.



Фиг. 101. Сепаратор Биацци.

Кроме описанной установки Шмида—Майснера, в Германии на ряде заводов работали установки Биацци с несколько более совершенной конструкцией нитраторов и сепараторов [17]. По методу Биацци [16] были пущены первые установки непрерывного получения нитроглицерина в Канаде [13] и США [15].

В системе Биацци [16, 17] нитратор представляет собой цилиндрический сосуд со сферическим днищем и крышкой (фиг. 100). Он снабжен турбомешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание и циркуляцию нитромассы. Ввод исходных продуктов производится сверху. Они всасываются в середину турбинки и перемешенные отбрасываются на периферию. Вытекающая из турбинки жидкость получает круговое и спиралеобразное движение. Выделяющееся при реакции тепло отводится змеевиками, заполняющими весь аппарат.

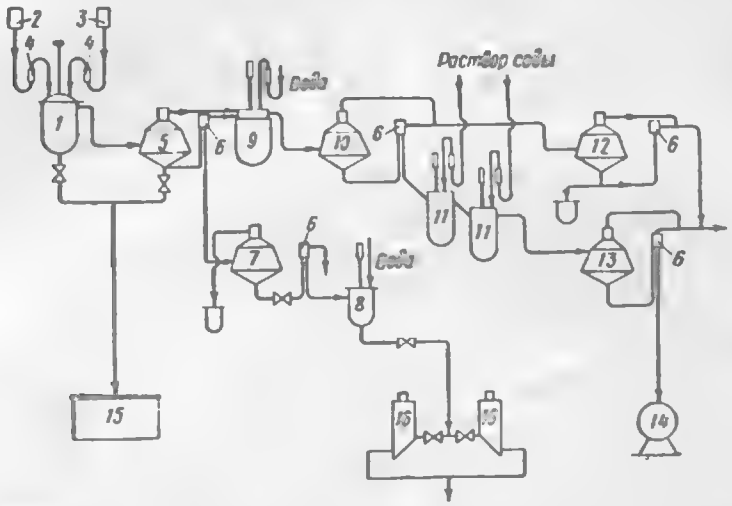
Сепаратор (фиг. 101) представляет собой невысокий круглый резервуар с коническими верхней и нижней частью. Верхняя часть заканчивается стеклянным цилиндром. Эмульсия нитроглицерина и отработанной кислоты входит из переливной трубы нитратора в верхнюю часть боковой стенки сепаратора в тангенциальном направлении и находится все время во вращательном движении. Вследствие кругового движения эмульсии, состоящей из капель нитроглицерина и отработанной кислоты, со дается

своеобразное центрифугирование. Капли нитроглицерина сливаются в крупные и происходит быстрое разделение эмульсии. Легкое движение жидкости также препятствует местному разогреву.

Полное разделение нитроглицерина и отработанной кислоты при производительности установки 700 *кг/час* происходит за 13 мин. Основная же часть нитроглицерина отделяется за 3 мин. Для установки производительностью в 700 *кг/час* достаточен объем сепаратора 240 *л*.

Отделившийся нитроглицерин виден в верхней части смотрового стекла. Уровень нитроглицерина регулируется специальным приспособлением для слива отработанной кислоты. Отработанная кислота поступает во второй сепаратор для дополнительного отстоя нитроглицерина и затем уже направляется на денитрацию.

На фиг. 102 показана схема установки Биаццн.



Фиг. 102. Схема установки Биаццн.

1—нитратор, *2* и *3*—емкость для глицерина и нитросмеси, *4*—дозаторы, *5*, *7*, *10*, *12*, *13*—сепараторы, *6*—дополнительные сепараторы, *8*—разбавитель, *9*, *11*—промывные аппараты, *14*—приемник нитроглицерина, *15*—аварийный чан, *16*—отстойные сосуды.

В нитратор *1* подаются глицерин и нитросмесь из резервуаров *2* и *3*, находящихся под постоянным давлением 2 *ат*. Температура кислоты 5—10°, глицерина 15°. Количество поступающих компонентов контролируется дозаторами *4*. Температура в нитраторе (25°) поддерживается с помощью охлаждающего рассола, подаваемого в змеевик. Кислотная смесь содержит 50% H_2SO_4 и 50% HNO_3, модуль 1 : 5.

Из нитратора *1* нитромасса перетекает в первый сепаратор *5*, из которого отработанная кислота через дополнительную сепарационную коробку *6* идет во второй сепаратор *7* и оттуда на отстой (перед отстоем ее разбавляют 3% воды в резервуаре *8*).

Из первого сепаратора *5* нитроглицерин идет в предварительный промывочный аппарат *9*, где смешивается с холодной водой и поступает в третий сепаратор *10*. Из сепаратора *10* нитроглицерин идет в промывные аппараты *11*, а вода идет еще раз на сепарацию в четвертый сепаратор *12*. В промывных аппаратах *11* нитроглицерин промывается 5%-ным раствором соды при 30° и получающаяся там эмульсия идет в пятый сепаратор *13*, из которого нитроглицерин поступает в приемник *14* и идет к потребителю.

На случай выключения тока имеется запасная аккумуляторная батарея. В нитраторах и сепараторах установлены контактные термометры,

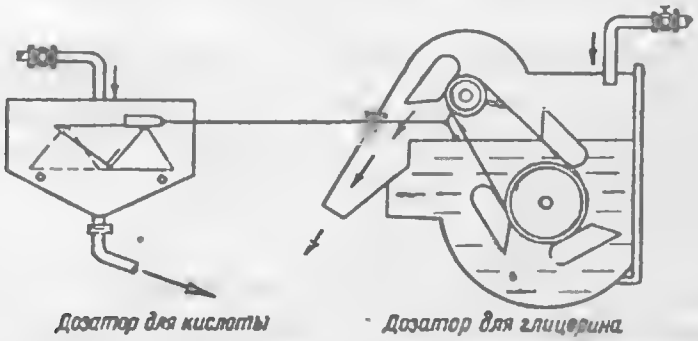
которые при 30° включают сигнал, а при 33° спускают всю массу в аварийный чан *15*, наполненный концентрированной серной кислотой, где нитроглицерин достаточно быстро омыляется.

Промывная система этой установки является слабым местом.

Если случайно прекратится приток воды в резервуары, то они наполняются нитроглицерином, который может продетонировать при перемешивании механической мешалкой.

В литературе [14] приводится краткое описание нового завода в Ардире (Шотландия), на котором нитроглицерин получают методом Биацци.

Рачинским [22] разработана схема непрерывной нитрации глицерина, в общих чертах совпадающая со схемой Шмида—Майснера. Оригинальным узлом этой схемы является непрерывная дозировка кислотной смеси и глицерина. Дозаторы обоих компонентов сблокированы между собой и могут работать только одновременно. Конструкции дозаторов показаны на фиг. 103.



Фиг. 103. Дозаторы кислоты и глицерина.

Дозатор для глицерина представляет собой сосуд с постоянным уровнем жидкости, внутри которого медленно вращается диск с укрепленными ковшами специального устройства. Ковши захватывают постоянный объем жидкости, поднимаются и сливают эту жидкость через трубу в нитратор. Достоинством этого дозатора является независимость точности его работы от температуры окружающей среды, что очень важно, так как вязкость глицерина сильно меняется с изменением температуры.

Передача нитроглицерина из одного здания в другое обычно осуществляется самотеком по трубопроводам. Для предотвращения передачи детонации по трубопроводу в другой корпус ставят прерыватели детонации. Конструкция таких прерывателей детонации описана в книге Науи [12]. Они представляют собой сосуды, заполненные водой, в которых струя нитроглицерина прерывается слоем воды. Однако такой способ не полностью гарантирует обрыв детонации. Эмульсии, содержащие 1,5 объема воды на 1 объем нитроглицерина, легко детонируют [23].

На значительные расстояния нитроглицерин транспортируют в смеси с ацетоном или другим растворителем, после чего его отделяют от ацетона разбавлением смеси водой [6, 10]. При перевозке необходимо исключить возможность воспламенения растворителя [24].

Важными вопросами нитроглицеринового производства являются вопросы денитрации отработанной кислоты и извлечения нитроглицерина из промывной воды.

Денитрация отработанной кислоты с последующим концентрированием серной кислоты в общих чертах сходна с денитрацией отработанных

кислот, получаемых при производстве ароматических нитросоединений. Особенностью производства является наличие в отработанной кислоте нитроглицерина и значительного количества азотной кислоты. Присутствие нитроглицерина резко повышает опасность денитрации и поэтому отработанная кислота перед этим процессом подвергается длительному отстаиванию.

Отстаивания можно избежать, если перед денитрацией пропустить отработанную кислоту через церторколонну. Описание работы этой колонны приведено ниже на стр. 331. Отработанная кислота, прошедшая через церторколонну, одновременно освобождается и от основной части, содержащейся в ней азотной кислоты [25].

Нитроглицерин, растворенный в промывной воде, обычно не извлекается. Из промывной воды улавливается в специальных отстойниках лишь нитроглицерин, находящийся в виде эмульсии.

В одном из английских патентов [33] предложено обрабатывать промывные воды, содержащие нитроглицерин, мононитротолуолом. Последний экстрагирует нитроглицерин. Мононитротолуол, содержащий нитроглицерин, рекомендуется использовать как составную часть взрывчатых веществ.

Б. ДРУГИЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА

Практическое значение в качестве основы незамерзающих динамитов имеют монохлоргидринди нитрат и диглицеринтетранитрат. Монохлоргидринди нитрат до второй мировой войны применялся в Германии, а диглицеринтетранитрат — в США. Диглицеринтетранитрат применяется также как нелетучий растворитель в порохах.

§ 1. Монохлоргидринди нитрат [12]

Монохлоргидринди нитрат представляет собой сложный эфир хлоргидрина и азотной кислоты, имеющий два изомера:

$$\begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \quad \alpha \quad \text{и} \quad \begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array} \quad \beta.$$

В техническом продукте преобладает первый изомер. Монохлоргидриндинитрат представляет собой прозрачное бесцветное масло, менее вязкое, чем нитроглицерин, со слабоароматическим запахом и удельным весом 1,54 при 15°. Технический продукт окрашен в желтовато-коричневый цвет. Температура затвердевания α-изомера 5°, β-изомера 16,2°. Продукт способен сильно переохлаждаться и может в течение долгого времени находиться в переохлажденном состоянии при 20°, не кристаллизуясь. Точка затвердевания технического продукта непостоянна.

Монохлоргидриндинитрат не гигроскопичен, летучесть его несколько выше, чем у нитроглицерина. Он хорошо растворим в этиловом и метиловом спиртах, этиловом эфире, ацетоне, уксусноэтиловом эфире, ледяной уксусной кислоте, хлороформе, бензоле и др. Мало растворим в воде [0,23% при 15°], сероуглероде и бензоле.

Монохлоргидриндинитрат в любых соотношениях смешивается с нитроглицерином, его смесь с 25% нитроглицерина практически не замерзает при —20°.

Чистый монохлоргидриндинитрат сравнительно слабо желатинирует коллоксилин, в смеси же с нитроглицерином желатинирующая способность его высокая.

В химическом отношении монохлоргидриндинитрат ведет себя, как сложный эфир азотной кислоты и, одновременно, как хлорзамещенное

Он имеет отрицательный кислородный баланс и, кроме неполных продуктов взрыва — CO и H_2, выделяет также ядовитый хлористый водород, что является недостатком его как взрывчатого вещества.

Монохлоргидриндинитрат значительно менее чувствителен к удару, чем нитроглицерин. Теплота его взрывчатого разложения равна 1140 *ккал/кг*, что на 23% ниже, чем у нитроглицерина.

Получают монохлоргидриндинитрат в той же аппаратуре и практически по той же технологии, что и нитроглицерин. Однако производство его по сравнению с производством нитроглицерина менее опасно, так как при этерификации выделяется меньшее количество тепла. Сепарация идет быстрее благодаря меньшему удельному весу нитропродукта (1,54 вместо 1,60).

§ 2. Диглицеринтетранитрат [12]

Это сложный эфир азотной кислоты и простого эфира-диглицерина:

$$\begin{matrix} & CH_2-CHONO_2-CH_2ONO_2 \\ O & \\ & CH_2-CHONO_2-CH_2ONO_2. \end{matrix}$$

Впервые он был получен в 1861 г. Лоренем [6].

Диглицеринтетранитрат представляет собой густое масло, негигроскопичное, нерастворимое в воде, легко растворимое в спирте, эфире, и других органических растворителях. Он не кристаллизуется даже при сильном охлаждении. Желатинирующая способность его незначительна, смесь же с нитроглицерином желатинирует колоксилин.

Как взрывчатое вещество диглицеринтетранитрат слабее нитроглицерина. Теплота взрывчатого разложения его равна 1370 *ккал/кг*. Чувствительность его к механическим воздействиям несколько ниже, чем нитроглицерина.

Получают диглицеринтетранитрат этерификацией диглицерина серноазотной смесью в той же аппаратуре и по той же технологии, что и нитроглицерин. Однако диглицерин перед дозировкой в нитратор приходится нагревать до 50—60°, чтобы снизить его вязкость, которая в одиннадцать раз больше, чем у глицерина. Высокая вязкость продукта затрудняет этерификацию и создает особенно большие трудности при сепарации и стабилизации вследствие образования стойкой эмульсии. Для борьбы со стойкой эмульсией стабилизацию ведут раствором поваренной соли.

Выход продукта составляет 81% от теоретического.

В. ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИНИТРАТ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИНИТРАТ

Этиленгликольдинитрат и особенно диэтиленгликольдинитрат широко применялись во вторую мировую войну как заменители нитроглицерина в динамитах и порохах.

Еще в первую мировую войну были начаты работы по изысканию заменителей глицерина, так как производство последнего основывается главным образом на использовании пищевых продуктов. Наиболее плодотворным в этом отношении оказался путь использования для производства эфиров азотной кислоты вместо глицерина этиленгликоля. Последний получается синтетическим путем из этилена или из гидролизного спирта, и поэтому имеет несомненные преимущества перед глицерином.

В настоящее время этиленгликоль получают преимущественно методом гидратации окиси этилена:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\,\diagup \\ O \end{matrix} + H_2O \rightarrow HOCH_2-CH_2OH.$$

Процесс проводят в нейтральной среде под давлением 10—12 *атм* при 160—180° в непрерывнодействующем автоклаве, представляющем собой стальную колонну высотой 10 *м* и диаметром 1 *м*. Раствор, выходящий из автоклава, упаривают в двух или трех корпусном выпарном агрегате и дистиллируют в вакууме.

Небольшую часть этиленгликоля получают гидролизом дихлорэтана

$$ClCH_2 - CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH + 2NaCl + CO_2.$$

Несмотря на хорошие желатинирующие свойства и большую мощность, этиленгликольдинитрат не мог быть применен для изготовления порохов вследствие его большой летучести. Он нашел применение только в динамитах.

Напротив, диэтиленгликольдинитрат (сырьем для которого является синтетический продукт — диэтиленгликоль, получающийся из этиленгликоля), как растворитель нитроцеллюлозы оказался даже лучше нитроглицерина. Он легче пластифицирует нитроцеллюлозу, пороха на его основе более эластичны, а стойкость их выше, чем у нитроглицериновых порохов. Вместе с тем, производство пороха на диэтилендигликоле менее опасно, чем производство пороха на нитроглицерине [17].

Во время второй мировой войны в Германии для производства пороха, обладающего якобы наименьшей зависимостью скорости горения от температуры, применялся частично триэтиленгликольдинитрат — сложный эфир азотной кислоты и триэтиленгликоля.

§ 1. Этиленгликольдинитрат (нитрогликоль)

Этиленгликольдинитрат является сложным эфиром азотной кислоты и гликоля:

$$\begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2. \end{array}$$

Впервые он был получен Генри в 1870 г. [6], применяется только как компонент в незамерзающих динамитах.

Нитрогликоль представляет собой прозрачную, достаточно подвижную жидкость удельного веса $d_{15}^{15} = 1{,}489$ [6]. Вязкость его значительно меньше, чем у нитроглицерина, и составляет 4 с-пауза. Температура затвердевания равна —21,7.

Таблица 100

Температура °С	Упругость пара *мм* рт. ст
0	0,0044
20	0,038
40	0,26
60	1,3
80	5,9
100	22,0

Перегонка нитрогликоля при нормальном давлении сопровождается разложением его. С водяным паром он гонится легче, чем нитроглицерин.

Упругость паров нитрогликоля высокая [17]. Значения ее при различных температурах [7] приведены в табл. 100. Летучесть нитрогликоля значительно больше, чем нитроглицерина.

Нитрогликоль малогигроскопичен, хорошо растворим в этиловом и метиловом спиртах, эфире, хлороформе, ацетоне, бензоле, нитробензоле, толуоле и трудно растворим в четыреххлористом углероде. В 100 *г* воды при 25 и 60° растворяется 0,52 *г* и 0,85 *г* нитрогликоля соответственно [6]. Как видно из приведенных данных, растворимость нитрогликоля в воде значительная, и с этим нужно считаться при промывке.

Нитрогликоль легко желатинирует колоксилин уже при обычной температуре.

По химическим свойствам и физиологическому действию нитрогликоль аналогичен нитроглицерину. Вследствие высокой летучести его необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Нитрогликоль имеет нулевой кислородный баланс и по величине потенциальной энергии превосходит нитроглицерин. Теплота взрывчатого разложения нитрогликоля равна 1655 *ккал/кг* [6], объем газообразных продуктов взрыва равен 737 *л/кг*, расширение в бомбе Трауцля 600 *мл*. Нитрогликоль значительно менее чувствителен к удару, чем нитроглицерин. Он детонирует при падении груза в 2 *кг* с высоты 10—12 *см*, а нитроглицерин — при падении с высоты 4—5 *см*. Вместе с тем, чувствительность к детонации у нитрогликоля значительно выше, чем у нитроглицерина. При соприкосновении с пламенем он загорается и горит с шипением, в случае местного перегрева может произойти взрыв, однако склонность к взрыву меньше, чем у нитроглицерина.

Получение нитрогликоля осуществляется на таких же установках, что и нитроглицерина, по весьма сходному технологическому режиму. Вследствие низкой температуры замерзания нитрогликоля процесс нитрования можно вести при более низкой температуре, что сокращает потери продукта вследствие улетучивания и растворения в отработанной кислоте. При промывании нитрогликоля рекомендуется избегать слишком высокой температуры промывной жидкости и большого объема ее, чтобы снизить возможные потери продукта вследствие его летучести и сравнительно большой растворимости. Склонность кислого нитрогликоля к разложению меньше, чем у кислого нитроглицерина, что уменьшает опасность его производства.

Нитрогликоль может быть получен и непосредственным нитрованием этилена без перевода его в гликоль. Нитрование ведут пропусканием этилена через серно-азотную смесь при 50° в присутствии $AgNO_3$ или Ag_2SO_4 в качестве катализатора. При этом получают маслообразный продукт удельного веса 1,47, состоящий в основном из смеси нитрогликоля и нитроэтилового спирта. Нитрогликоль отделяют от этой смеси перегонкой с острым паром [27]. Схемы реакций нитрования:

1) $$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + HNO_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_2NO_2\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}$$ нитроэтиловый спирт;

$$\begin{matrix}CH_2NO_2\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + HNO_3 \rightleftarrows \begin{matrix}CH_2NO_2\\ |\\ CH_2ONO_2\end{matrix} + H_2O$$ нитроэтилнитрат;

2) $$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + 2HNO_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_2ONO\\ |\\ CH_2ONO_2\end{matrix} + H_2O$$ гликольнитритнитрат.

$$\begin{matrix}CH_2ONO\\ |\\ CH_2ONO_2\end{matrix} + HNO_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_2ONO_2\\ |\\ CH_2ONO_2\end{matrix} + HNO_2$$ нитрогликоль

Обе реакции протекают одновременно, и получается смесь из 40—50% нитрогликоля и 50—60% нитроэтилнитрата с общим выходом до 60—70% от поглощенного этилена.

Получаемая смесь нитропродуктов является бризантным взрывчатым веществом и может применяться для приготовления динамитов.

Лучшей кислотной смесью для нитрования является смесь состава: 50% H_2SO_4; 5% HNO_3 и 5% H_2O. Нитрование ведут при 20—25°. Получение почти чистого стабильного нитрогликоля достигается обработкой масла аммиаком растворяющим небольшую составную часть масла. Количество выделенного нитрогликоля составляет по этилену 25%.

§ 2. Диэтиленгликольдинитрат (дигликольдинитрат)

Диэтиленгликольдинитрат является сложным эфиром азотной кислоты и простого эфира диэтиленгликоля:

$$O\begin{matrix}CH_2 - CH_2ONO_2\\ CH_2 - CH_2ONO_2\end{matrix}$$

Впервые он был описан Ринкенбахом в 1927 г. [6].

Начиная с 1933 г., в Германии проводились широкие исследования дигликольдинитрата с целью применения его для производства порохов, и к 1938—1939 гг. практически был осуществлен полный перевод промышленности на нитродигликолевые пороха. Нитродигликолевый порох вместо нитроглицеринового пороха в настоящее время готовится также и в других странах.

Основным преимуществом диэтиленгликольдинитрата является возможность производства его из синтетического сырья. Кроме того, по данным немецких специалистов, он имеет еще ряд преимуществ. Лучшая пластифицирующая способность диэтиленгликольдинитрата позволяет вводить его в порох в меньших количествах. Так, в Германии был разработан порох, содержащий только 15% нитродигликоля.

Пороховая масса на основе диэтиленгликольдинитрата легче обрабатывается на вальцах, более пластична, и вальцевание ее идет с меньшим количеством вспышек. Применение такой пороховой массы допускает введение больших количеств непластифицирующих кристаллических веществ (например, нитрогуанидина).

Диэтиленгликольдинитрат позволяет легче получать «холодные» пороха, что увеличивает срок службы орудия. Необходимо отметить, однако, значительно меньшую мощность такого пороха по сравнению с нитроглицериновым.

Диэтиленгликольдинитрат представляет собой бесцветную жидкость удельного веса $d_{15}^{20} = 1{,}385$ [6] с вязкостью при 20°, равной 8 *с-пуаз*. Существует две формы диэтиленгликольдинитрата: стабильная с температурой затвердевания 2° и лабильная с температурой затвердевания—10,9°.

Упругость пара диэтиленгликольдинитрата при 20 и 60° составляет 0,0036 *мм* и 0,130 *мм* рт. ст. соответственно. Таким образом, летучесть его в два раза больше, чем нитроглицерина, и в четыре раза меньше, чем нитрогликоля.

Дигликольдинитрат хорошо растворим в нитроглицерине, гликольдинитрате, эфире, метаноле; нерастворим в этаноле, четыреххлористом углероде и сероуглероде. Растворимость в воде 0,40 и 0,46 *г* в 100 *г* воды при 25 и при 60° соответственно. Он хорошо пластифицирует нитроцеллюлозу (значительно лучше, чем нитроглицерин, но несколько хуже, чем нитрогликоль).

Химические свойства дигликольдинитрата аналогичны свойствам нитроглицерина, токсичность такая же. Взрывчатые свойства его ниже, чем нитроглицерина. Теплота взрывчатого разложения 948 *ккал/кг*, температура вспышки 210—215°, объем газообразных продуктов взрыва 919 *л/кг*, расширение в бомбе Трауцля 425 *мл*. Чувствительность к удару низкая и соответствует высоте 175—180 *см* при ударе грузом 2 *кг* [12].

Диэтиленгликольдинитрат получают этерификацией диэтиленгликоля серно-азотной смесью на установках той же конструкции, что и для получения нитроглицерина [7], но технологический процесс имеет некоторые особенности. Более жесткие требования предъявляются к исходному сырью, в частности к диэтиленгликолю. Последний, так же как и глицерин, помимо обычных испытаний, резко ограничивающих содержание в нем примесей, подвергают пробной этерификации.

В Германии на большинстве заводов этерификация диэтиленгликоля (так же как, впрочем, и глицерина) осуществлялась по методу Нобеля, и лишь на некоторых заводах — на установках непрерывного действия по способу Майснера.

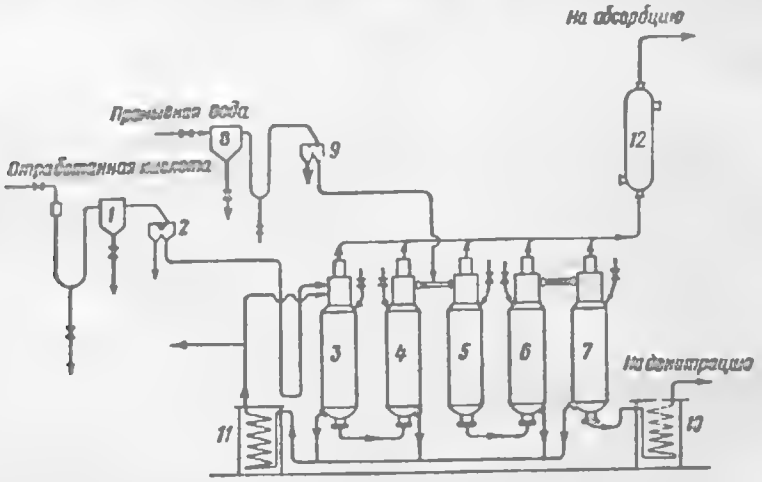
Для этерификации диэтиленгликоля использовалась кислотная смесь состава: 33—35% HNO_3, 64—65% H_2SO_4 и 0—2% H_2O. Особенности ведения процесса следующие: в змеевики нитратора подается охлаждающий рассол с температурой —15°, и весь процесс ведется при 15—20°,

а по окончании масса охлаждается до 10°. Сепаратор снабжен змеевиками для охлаждения реакционной массы на случай подъема температуры выше 10°. В реакционной массе содержится в растворенном виде 4—6% диэтиленгликольдинитрата, склонного к разложению.

На некоторых заводах к концу сепарации для ускорения процесса добавляют тальк.

Охлаждение поддерживают также и в чане предварительной промывки, так как в отделенном от отработанной кислоты продукте содержится в растворенном виде значительное количество азотной кислоты. В остальном процесс полностью идентичен производству нитроглицерина.

Отработанная кислота имеет примерно следующий состав: 60% H_2SO_4; 10—11% HNO_3; 23—25% H_2O и 3—4% диэтиленгликольдинитрата. Вследствие более легкой окисляемости диэтиленгликольдинитрата,



Фиг. 104. Схема стабилизации отработанной кислоты.

1—сборник отработанной кислоты. *2, 9*—мерники. *3, 4, 5, 6, 7*—цершторколонны. *8*—ловушка. *10, 11 12*—холодильники.

а также большого содержания его в отработанной кислоте последняя менее стабильна и длительный отстой ее, как это имеет место в производстве нитроглицерина, не допустим. Поэтому отработанную кислоту сразу же направляют на стабилизацию и затем — денитрацию. Стабилизация производится в цершторколонне по схеме, изображенной на фиг. 104.

Отработанная кислота идет в сборник *1*, откуда через мерник *2* передается в первый сосуд цершторколонны *3*, состоящей из пяти сосудов (*3—7*). Внутренняя часть сосудов выполнена из термосилида, а обогреваемая рубашка — из литой стали. Кислая промывная вода идет в ловушки *8*, где отделяется еще небольшое количество увлеченного нитропродукта. Из ловушек *8* промывная вода поступает в мерник *9* и затем в третий сосуд цершторколонны *5*.

Перед началом работы цершторколонна заполняется 70%-ной серной кислотой и нагревается паром (3 *ат*) до 90—100°, в дальнейшем эта температура поддерживается за счет выделяющегося тепла реакции. За время прохождения отработанной кислоты нитропродукт, содержащийся в ней, полностью разлагается. Нагретая кислота из последнего сосуда цершторколонны *7* поступает в холодильник *10* и оттуда на денитрацию и концентрирование. Разбавленная азотная кислота из пяти сосудов цершторколонны общим трубопроводом направляется в холодильник *11* и оттуда снова в цершторколонну. Окислы азота как из холодильника *11*, так и из сосудов идут на абсорбцию через холодильник *12*.

Денитрацию и концентрирование отработанных кислот, освобожденных от органических веществ, можно производить в любой концентрационной колонне с добавлением соответствующего количества серной кислоты.

Г. ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТ (ТЭН, ПЕНТРИТ)

Пентаэритриттетранитрат (тэн) является азотнокислым эфиром многоатомного спирта пентаэритрита. Впервые он был получен Тоттленом в 1891 г. Из эфиров азотной кислоты это наиболее стойкое и сравнительно мало чувствительное к механическим воздействиям взрывчатое вещество. Его формула

$$O_2NOCH_2-\underset{\displaystyle CH_2ONO_2}{\overset{\displaystyle CH_2ONO_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2ONO_2.$$

Тэн является одним из мощных бризантных взрывчатых веществ для производства которого имеется практически неограниченная сырьевая база, так как первичными материалами для его получения являются синтетические продукты. Развитие органического синтеза позволило удешевить производство исходных продуктов для приготовления пентаэритрита — формальдегида и ацетальдегида, что и явилось стимулом для возникновения производства тэна. Формальдегид в настоящее время готовится в больших количествах из синтетического метанола. Ацетальдегид получается из ацетилена путем каталитической гидратации его в присутствии ртутных солей.

Все же в настоящее время стоимость тэна еще высока, и поэтому в мирной промышленности он применяется главным образом в капсюлях-детонаторах и идет для приготовления детонирующего шнура. Тэновые капсюли обладают значительно большей инициирующей способностью, чем гремучертутные и азидотетриловые.

Вследствие высокой чувствительности к механическим воздействиям тэн в чистом виде для снаряжения боеприпасов не применяется.

В Италии тэн, флегматизированный 20% парафина, под названием «пентрит Ф» применялся для снаряжения 75 и 77-*мм* бронебойных снарядов в смесь, состоящей из 80% аммиачной селитры и 20% тэна, флегматизированного 20% парафина, под названием «PHP», употреблялась для снаряжения осколочных и осколочно-фугасных снарядов средних калибров. В Германии тэн применяли как в чистом, так и во флегматизированном виде. Содержание флегматизатора в некоторых случаях доходило до 40%.

Нефлегматизированный тэн применялся для изготовления детонирующего шнура и в качестве вторичного заряда капсюлей-детонаторов. Тэн, флегматизированный 5 и 10% искусственного воска, применялся в прессованном виде для дополнительных детонаторов и для снаряжения осколочно-трассирующих, осколочных и осколочно-зажигательных снарядов малого калибра (до 50 *мм*).

Тэн, содержащий 15—25% флегматизатора, употребляли для снаряжения бронебойных и бронебойно-трассирующих снарядов. Для снаряжения сигнальных и дымомаскирующих снарядов применялся тэн с 30—40% флегматизатора и красителя.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения тэна

Тэн, или пентаэритриттетранитрат, является сложным азотнокислым эфиром четырехатомного спирта пентаэритрита.

Сам пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ получается конденсацией ацетальдегида и формальдегида в присутствии гидрата окиси кальция по реакции:

$$2CH_3COH + 8HCOH + Ca(OH)_2 \rightarrow 2C(CH_2OH)_4 + (HCOO)_2Ca.$$

Пентаэритрит представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 260°, не имеющее запаха и сладковатое на вкус. Он довольно хорошо растворим в воде (при 15° в 100 частях воды растворяется 5,55 части пентаэритрита).

Пентаэритрит, особенно технический, содержит значительное количество примесей. Основная примесь — дипентаэритрит — продукт конденсации двух молекул пентаэритрита:

$$2C(CH_2OH)_4 \rightarrow H_2O + C(CH_2OH)_3 - CH_2 - O - CH_2 - C(CH_2OH)_3.$$

Дипентаэритрит, присутствуя в пентаэритрите, снижает температуру плавления последнего, образуя с ним при известных соотношениях (70% пента- и 30% дипентаэритрита), эвтектическую смесь, плавящуюся при 100° (фиг. 105). Дипентаэритрит плавится при 221°. Технический пентаэритрит с температурой плавления 235° содержит 10% дипентаэритрита.

Второй неизбежной примесью пентаэритрита являются сахаристые вещества, которые образуются вследствие альдольной конденсации формальдегида в щелочной среде

$$6HCHO \rightarrow CH_2OH(CHOH)_4 - CHO.$$

Содержание этих примесей доходит до 0,26%.

Третьей примесью являются смолы, придающие продукту желтоватую окраску.

Из неорганических примесей основной является известь, которая обусловливает зольность продукта до 0,25%.

Фиг. 105. Диаграмма плавкости смесей пента- и дипентаэритрита.

Большое содержание окисляющихся и сахаристых веществ в пентаэритрите вызывает во время получения азотнокислого эфира побочные реакции, результатом которых является повышение температуры. Внезапное сильное повышение температуры при этерификации пентаэритрита азотной кислотой может вызвать вспышку и даже взрыв, поэтому необходимо тщательно следить за тем, чтобы содержание подобных примесей не превосходило норм, предусмотренных техническими условиями.

Качество пентаэритрита влияет также на выход тэна. Из пентаэритрита с температурой плавления 210° выход кристаллизованного тэна составляет около 80%, а с температурой плавления 238° — около 92%.

Пентаэритрит, применяемый для получения тэна, должен иметь температуру плавления не ниже 240° и при опытной этерификации давать выход тэна не менее 90% от теоретического.

Действием азотной кислоты пентаэритрит легко может быть превращен в эфир по реакции:

$$C(CH_2OH)_4 + 4HNO_3 \rightleftarrows C(CH_2ONO_2)_4 + 4H_2O.$$

При этом концентрация кислоты не должна быть ниже 86% HNO_3. С повышением концентрации исходной азотной кислоты выход продукта увеличивается. Модуль ванны берется таким, чтобы отработанная кислота содержала 80—82% HNO_3. Уменьшение модуля ванны и концентрации исходной азотной кислоты приводит к интенсивным окислительным процессам.

На окислительные процессы также влияют температура реакции и окислы азота. Поэтому температура этерификации не должна быть выше 20°, а содержание окислов азота в азотной кислоте не более 2%.

Процесс этерификации пентаэритрита экзотермичен и протекает с большой скоростью, поэтому для поддержания указанной температуры необходимо очень энергичное перемешивание, хорошее охлаждение и порциальное прибавление спирта в кислоту.

Шлотцбекер [88] рекомендует после окончания смешения пентаэритрита с азотной кислотой добавлять в нитратор трехкратное (по отношению к пентаэритриту) количество купоросного масла для завершения реакции и более полного выделения

тэна из кислот. Более поздние исследования показали, что эта операция излишня. Этерификация одной азотной кислотой протекает достаточно полно, а полученный тэн вследствие малой растворимости в разбавленной кислоте выпадает в виде кристаллов из отработанной кислоты. Полное выделение тэна достигается дополнительным разбавлением отработанной кислоты водой до концентрации 40—50% по HNO_3.

По другому способу тэн получают через сернокислый эфир с последующей переэтерификацией при 55—60° добавлением азотной кислоты [30].

Этот способ в некоторых отношениях удобен при осуществлении непрерывного процесса нитрования, так как дозировку жидких компонентов проводить проще, чем твердых (пентаэритрит). Кроме того, вследствие более высокой температуры процесса для охлаждения может быть применена обычная вода, а не охлаждающий рассол.

При действии серной кислоты на пентаэритрит образуется сложный эфир пентаэритритсульфат по реакции

$$C(CH_2OH)_4 + xH_2SO_4 \rightleftarrows C(CH_2OH)_{4-x}(CH_2OSO_3H)_x + xH_2O.$$

x равен двум или трем, т. е. при действии серной кислоты получается пентаэритритдисульфат или пентаэритриттрисульфат.

Превращение этого продукта в эфир азотной кислоты производится концентрированной азотной кислотой или меланжем по уравнению

$$C(CH_2OH)_{4-x}(CH_2OSO_3H)_x + 4\,HNO_3 \rightleftarrows C(CH_2ONO_2)_4 + (4-x)\,H_2O + xH_2SO_4.$$

Переэтерификация пентаэритритди- или пентаэритриттрисульфата происходит труднее, чем этерификация пентаэритрита; если этерификация последнего азотной кислотой идет с довольно большой скоростью даже при 0°, то переэтерификация первого начинается при 35—40°, а с достаточной скоростью протекает только при 55—60°.

Промежуточным продуктом переэтерификации пентаэритритди- или пентаэритриттрисульфата является пентаэритритдинитратдисульфат

$$[C(CH_2ONO_2)_2(CH_2OSO_3H)_2],$$

который не полностью превращается в тэн, а частично в нем остается [30].

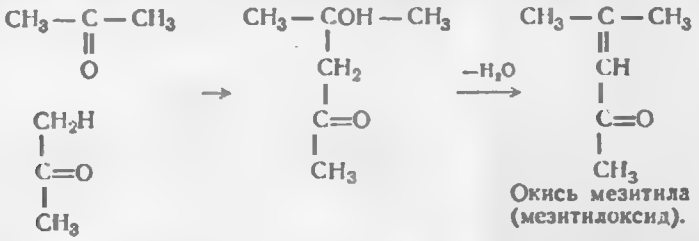
Смешанные эфиры нестойки и являются причиной низкой стойкости нестабилизованного тэна. Для получения стойкого тэна, свободного от смешанных эфиров, этерификацию пентаэритритдисульфата азотной кислотой проводят при повышенной температуре порядка 55—60°. Однако для полного удаления нестойких примесей тэн необходимо подвергать специальной стабилизации — кипячению с раствором соды (содовой варке) и перекристаллизации.

Промытый водой тэн обрабатывают в течение часа кипящим раствором соды, затем, после фильтрования, растворяют в ацетоне. В полученный раствор добавляют углекислый аммоний для нейтрализации оставшихся в тэне минеральных и, вероятно, органических кислот. Раствор отфильтровывают от избытка $(NH_4)_2CO_3$, а также от других механических примесей, и для выделения кристаллов тэна охлаждают или выливают струей в двух-трехкратное количество воды.

При кристаллизации тэна из ацетонового раствора путем добавления воды необходимо учитывать возможность одновременного выпадения примесей, плохо растворяющихся в водных растворах ацетона, которые понижают качество тэна.

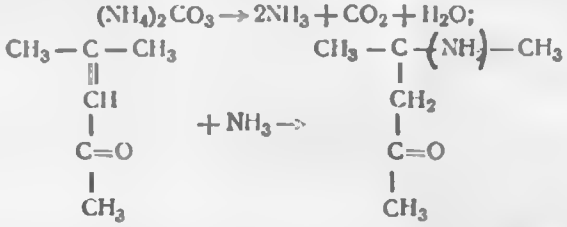
Углекислый аммоний как стабилизатор тэна имеет существенные недостатки. В горячем ацетоновом растворе он разлагается на аммиак и углекислый газ, которые, попадая вместе с парами ацетона в обратный холодильник снова конденсируются, и образовавшийся при этом углекислый аммоний забивает коммуникации, вследствие чего нарушается работа вытяжной вентиляции.

Кроме того, углекислый аммоний вызывает частичную конденсацию ацетона с образованием непредельного кетона изопропилиденацетона или окиси мезитила по следующей схеме:

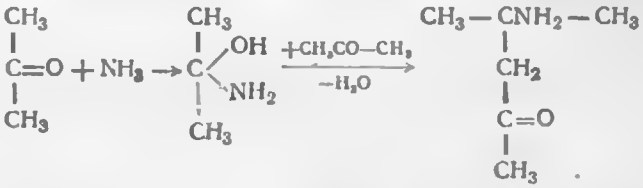


Окись мезитила (мезитилоксид).

Окись мезитила является очень реакционноспособным веществом и поэтому легко реагирует с аммиаком, который получается из углекислого аммония, образуя при этом 2-амино-2-метилпентанон или диацетонамин:



Известно также, что ацетон реагирует непосредственно с аммиаком, образуя при этом ацетонамин, а последний легко конденсируется с ацетоном, давая диацетонамин по схеме:



Использование вместо углекислого аммония соды может устранить указанные недостатки.

Описан способ кристаллизации тэна путем суспендирования в воде раствора его в нитрометане с последующей отгонкой азеотропной смеси растворителя с водой [31]

Свойства тэна. Тэн [32, 33] представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 141—142° и удельным весом 1,77. Тэн плохо прессуется; прессованием можно достичь плотность 1,70 *г/см*³. Теплоемкость тэна 0,4 *кал/г* °С.

Тэн негигроскопичен, растворимость его в воде при 19° равна 0,01%, а при 100°—0,035%. Растворимость тэна в других растворителях [32, 34] приведена в табл. 101, 102, 103, из которых видно, что лучшим растворителем для него является ацетон.

Тэн вещество нейтральное и на металлы не действует. При продолжительном взаимодействии со щелочами и кислотами он разлагается [35].

Со многими нитросоединениями тэн дает эвтектические смеси [32], приведенные в табл. 104.

При нагревании эвтектик тэн-тротил, тэн-тетрил и им подобных выше температур их плавления происходит разложение тэна [36].

Тэн достаточно стоек и превосходит по стойкости многие нитраты многоатомных спиртов. Свойство это объясняется тем, что четыре метоксильных группы располагаются вокруг центрального атома углерода; возможно, что существенное значение имеет также то обстоятельство, что тэн является твердым веществом [37, 38].

Разложение тэна с выделением окислов азота при 140—145° достигает значительной скорости уже через полчаса от начала опыта. При 175° продукт интенсивно выделяет бурые пары окислов азота, а при 215° происходит вспышка.

Таблица 101

Температура °С	Растворимость тэна в 100 г растворителя в г				
	метиловый спирт	этиловый спирт	этиловый эфир	бензол	толуол
0	0,19	0,07	0,20	—	0,15
10	0,24	0,08	0,22	0,15	0,17
20	0,45	0,16	0,25	0,30	0,23
30	0,71	0,27	0,34	0,45	0,43
35	—	—	0,45	—	—
40	1,16	0,42	—	1,16	0,62
50	1,8	0,71	—	2,01	1,10
60	2,60	1,21	—	3,35	2,49
62	—	—	—	—	—
65	3,24	—	—	—	—
70	—	2,22	—	5,40	3,29
74	—	3,79	—	—	—
80	—	—	—	7,90	5,85
90	—	—	—	—	9,12
100	—	—	—	—	15,92
113	—	—	—	—	30,69

Таблица 102

Температура °С	Растворимость тэна в 100 г растворителя в г						
	целлозольв	метилцеллозольв	карбитол	метилкарбитол	ацетаткарбитол	бутилкарбитол	диметилформамид
25	1,1	1,8	0,9	1,5	3,0	0,8	26,4
100	24,6	33,1	19,3	25,4	32,5	15,8	42,6

Таблица 103

Температура °С	Растворимость тэна в г в 100 г ацетона, содержащего различное количество воды в г						
	0	2,5	6,25	9,07	10,0	14,29	30
10	—	—	—	—	16,4	—	—
25	31,4	25,6	—	20,0	22,0	9,4	3,4
45	50,6	—	33,7	29,9	33,0	22,1	—
55	66,6	60,0	46,0	—	37,5	30,7	9,7
62	—	—	—	—	42,7	—	—

Воспламеняется тэн с трудом, зажженный (в небольших количествах) сгорает спокойно

Одной из основных примесей тэна является дипентаэритритгексанитрат

$$(CH_2ONO_2)_3C - CH_2 - O - CH_2 - C(CH_2ONO_2)_3,$$

который снижает температуру плавления его.

Таблица 104

Компоненты эвтектики	Содержание тэна в эвтектике %	Температура плавления °С
Мета-динитробензол	20	82,4
2,4-Динитротолуол	10	67,3
α-Тринитротолуол	13	76,1
Тетрил	30	111,3
Нитроманнит	20	101,3

Дипентаэритритгексанитрат впервые получен в 1932 г Брюном [33]. Температура плавления его 73,6°, удельный вес d_4^{20} = 1,630. Он отличается от тэна хорошей растворимостью в концентрированной азотной кислоте и по этой причине значительное количество его остается в отработанной кислоте. Растворимость дипентаэритритгексанитрата в ацетоне близка к растворимости тэна.

В техническом тэне содержится до 5% дипентаэритритгексанитрата.

Дипентаэритритгексанитрат вследствие более низких взрывчатых свойств (на 20% ниже, чем у тэна) снижает мощность последнего и по этой причине примесь дипентаэритритгексанитрата в тэне нежелательна.

Тэн обладает высокой чувствительностью к удару: при падении груза в 2 *кг* с высоты 17 *см* он детонирует почти безотказно, но в отдельных случаях детонация происходит уже при высоте 15 *см* и даже при 10 *см*.

Основные взрывчатые свойства тэна и дипентаэритритгексанитрата [33] даны в табл. 105.

Таблица 105

Характеристика	Тэн	Дипентаэритритгексанитрат
Чувствительность к удару 2 *кг* груза при падении с высоты в *см*	17	14
Теплота взрывчатого разложения в *ккал/кг*	1385	1092
Объем газообразных продуктов взрыва в *л/кг*	790	903
Скорость детонации в *м/сек*	8300	7410
Расширение в бомбе Трауцля в *мл*	500	380
Предельный вес детонатора в *г*:		
гремучая ртуть	0,17	—
азид свинца	0,03	0,18

Приведенные в таблице данные показывают, что тэн является мощным бризантным взрывчатым веществом.

Применяется он в качестве вторичного заряда в капсюлях-детонаторах для производства детонирующего шнура и для изготовления детонаторов артиллерийских взрывателей.

С целью снижения чувствительности тэна делались попытки применения его в сплавах с различными нитропроизводными. Исследование таких сплавов показало, что они имеют меньшую чувствительность и обладают достаточной стойкостью.

Так, при хранении литой смеси тэна с тротилом (50 : 50) в течение всех лет при обыкновенной температуре pH снизилось с 6,58 до 5,46. Стойкость тэна повышается и от прибавления к нему других нитропроизводных бензола и толуола. При этом наибольшее снижение стойкости вызывают мононитропроизводные.

Хорошими флегматизаторами тэна являются вазелин, парафин и церезин, но они существенно снижают его мощность.

Требования, предъявляемые к кристаллизованному тэну, следующие:

1) внешний вид — мелкокристаллический порошок белого цвета (допускается слабо-серый оттенок) без посторонних примесей, видимых на глаз, и без явных признаков подмочки;

2) температура плавления в пределах 138—140°;

3) содержание влаги и летучих веществ не более 0,1%;

4) содержание нерастворимых в ацетоне при обыкновенной температуре примесей не более 0,1%;

5) зольность не более 0,2%, в том числе кремнезема не более 0,01%;

6) отсутствие свободных кислот;

7) стойкость, определенная по концентрации водородных ионов при 110° в течение 8 час., не ниже 5,5;

8) стойкость по иодокрахмальной пробе 1 час. при 80°

§ 2. Технология производства тэна

[17], [30], [32], [39]

Особенностью процесса производства тэна является то, что исходный продукт пентаэритрит представляет собой твердое вещество с высокой температурой плавления. Дозировка твердого исходного компонента значительно труднее, чем дозировка жидкостей.

Промышленное производство тэна может быть осуществлено двумя способами: двухстадийным — с предварительным получением сульфата пентаэритрита и последующим превращением его в нитрат, и одностадийным — непосредственным получением нитрата пентаэритрита.

И в том и в другом случаях процесс осуществляют путем добавления в соответствующий аппарат, наполненный серной или азотной кислотой, пентаэритрита. При этом последний растворяется в указанных кислотах. Процесс растворения предшествует реакции этерификации и, по-видимому, задает общую скорость.

Хорошее перемешивание и наличие достаточно мелкого (не слипшегося в комочки) пентаэритрита является необходимым условием технологического оформления процесса этерификации.

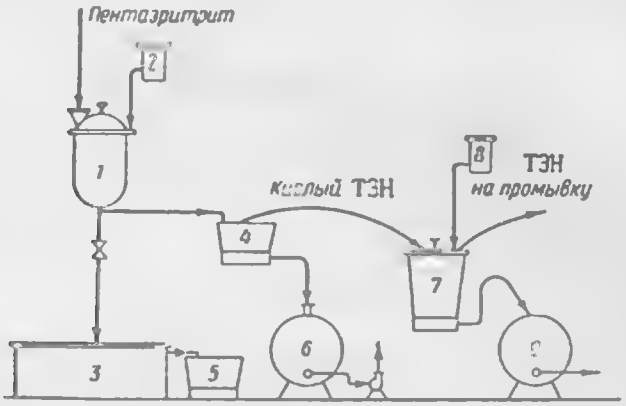
Двухстадийный способ. Этот способ был предложен раньше одностадийного [30], так как, казалось, имел больше перспектив для внедрения. Процесс состоял из двух стадий: первая — получение сернокислого эфира пентаэритрита и вторая — получение азотнокислого эфира пентаэритрита. Как первую, так и вторую стадии можно вести при повышенной температуре (50—60°), не опасаясь окисления даже во второй стадии, так как при получении нитрата гидроксильные группы защищены, и, кроме того, окислы азота, вызывающие этот процесс, связываются серной кислотой. Повышенная температура, необходимая для замещения сульфогруппы нитрогруппой, позволяет применить для охлаждения речную воду.

Этерификацию серно-азотной смесью можно проводить в аппаратуре из обычной стали. Одностадийный же способ получения тэна требует наличия холодильной установки и аппаратуры из легированной стали.

Предполагалось, что двухстадийный способ производства тэна значительно легче осуществить в аппаратуре непрерывного действия, чем одностадийный, так как в этом случае в аппарат будет дозироваться не сам пентаэритрит, а раствор его сульфоэфира в серной кислоте. Непрерывная дозировка жидких компонентов, безусловно, проще и точнее, чем твердых.

Описана следующая схема получения тэна по двухстадийному способу [30]. В первой стадии готовится 10—15%-ный раствор пентаэритрита в серной кислоте. Во второй стадии этот раствор одновременно с азотной кислотой вводят в аппарат предварительного смешения, снабженный мешалкой и охлаждающей поверхностью, где поддерживается температура 12°. *Смесь передается в нижнюю часть второго аппарата, представляющего собой колонну* (с рубашкой, в которой циркулирует вода с температурой 40—50°). Реакционная масса в колонне нагревается до 55—60°, поднимается вверх и вытекает через верхний штуцер. Скорость движения жидкости в колонне регулируется таким образом, чтобы процесс переэтерификации успел полностью закончиться до момента выхода из аппарата.

Осуществить двухстадийный способ получения тэна в аппаратуре непрерывного действия трудно из-за низкой стойкости продукта. Прак-



Фиг. 106. Схема получения тэна одностадийным способом.

1—нитратор, *2*—мерник азотной кислоты, *3*—аварийный чан, *4* и *5*—вакуум-воронки, *6*—вакуум-сборник отработанной кислоты, *7*—разбавитель, *8*—бак для воды, *9*—вакуум-сборник промывной воды.

тика работы показала, что тэн, получаемый этим способом, в неочищенном виде имеет чрезвычайно низкую стойкость. Какая-либо задержка такого тэна в аппарате, например, налипание на внутренней стороне крышки или стенки, а также на змеевиках, приводит к саморазложению продукта, которое может закончиться взрывом. Во избежание указанного необходима тщательная промывка аппаратуры.

Тэн, полученный из сульфата пентаэритрита, нуждается в специальной стабилизации. Нестабилизованный тэн имеет склонность к разложению даже при обыкновенной температуре.

Одностадийный способ. При этом способе технологический процесс разбивается на ряд операций:

1) сушка, измельчение и просеивание пентаэритрита;
2) получение тэна;
3) промывка тэна;
4) кристаллизация тэна;
5) сушка тэна;
6) просеивание тэна и его укупорка.

Пентаэритрит, идущий на изготовление тэна, предварительно измельчают, сушат и просеивают. Сушка пентаэритрита обычно производится в барабанной сушилке при температуре не выше 100° [40].

Получение тэна проводят по схеме, изображенной на фиг. 106.

В нитратор *1* из мерника *2* вливают 300 *кг* азотной кислоты (93—95%) и постепенно при работающей мешалке засыпают 60 *кг* пента-

эритрита с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20°. После введения всего пентаэритрита дается выдержка 30 мин. В процессе этерификации происходит образование тэна, который выпадает из отработанной кислоты (уд. вес 1,43) в виде кристаллов.

Реакционная масса из нитратора спускается на вакуум-воронку *4*, где тэн отжимается от отработанной кислоты, собираемой в вакуум-сборник *6*. Затем кислый тэн переносят для предварительной промывки в разбавитель *7*, наполненный водой.

Разбавитель представляет собой бак, снабженный мешалкой и ложным дном из пористой керамики. Мешалка необходима для предотвращения местных перегревов в момент погружения кислого тэна в воду. На 1 часть тэна в разбавитель предварительно заливают 6,5 части воды.

Кислый тэн перемешивают с водой 15 мин., затем мешалку останавливают и посредством вакуума кислую воду отжимают через ложное дно разбавителя. Затем здесь же в разбавителе тэн еще три раза промывают полуторакратным количеством воды. После такой промывки кислотность тэна составляет около 1%.

Затем тэн направляют на окончательную промывку, которая производится следующим образом.

В промывочный чан загружают 1%-ный раствор соды (в 8—10-кратном количестве по отношению к тэну), нагревают до 90° и затем постепенно вносят тэн, при этом происходит вспенивание массы за счет выделяющейся углекислоты. После загрузки массу перемешивают в течение часа при температуре 85—90°. Во все время промывки среда должна оставаться щелочной. В процессе промывки комочки кристаллов тэна заметно рассыпаются и кислота, находящаяся между ними, нейтрализуется содой.

После содовой варки тэн отжимают от воды на вакуум-воронке. Полученный сырой тэн имеет кислотность около 0,5—0,8%. Достичь кислотности меньшей 0,3% многократной промывкой тэна не удается по-видимому, вследствие наличия внутрикристальной кислоты. Для удаления этой кислоты тэн подвергают перекристаллизации из ацетона. С этой целью тэн растворяют в ацетоне, для нейтрализации кислоты добавляют углекислый аммоний и некоторое время кипятят раствор. Далее тэн осаждают из раствора либо охлаждением, либо разбавлением раствора водой.

Так как тэн, поступающий на стабилизацию, содержит 15—18% воды, которая снижает его растворимость, то для растворения на 1 часть его приходится брать избыток ацетона (2,2—2,5 вес. ч.). В полученный раствор присыпают мелкоизмельченный углекислый аммоний из расчета 100% избытка против необходимого для нейтрализации кислотности тэна. Растворение тэна и стабилизацию его производят при 58° в течение часа. По истечении этого времени раствор передавливается через фильтр в кристаллизатор, предварительно нагретый до 50°.

В холодный аппарат спускать горячий ацетоновый раствор тэна нельзя во избежание выкристаллизовывания продукта на стенках и в трубах. Поэтому раствор медленно охлаждают водой, подаваемой в рубашку. Если охлаждение быстрое, то образуется корка, которую растворяют нагреванием аппарата до 58°.

По окончании кристаллизации тэн отжимают от ацетона на вакуум-воронке. После этого тэн содержит 15—20% маточного ацетона, который удаляют промывкой спиртом.

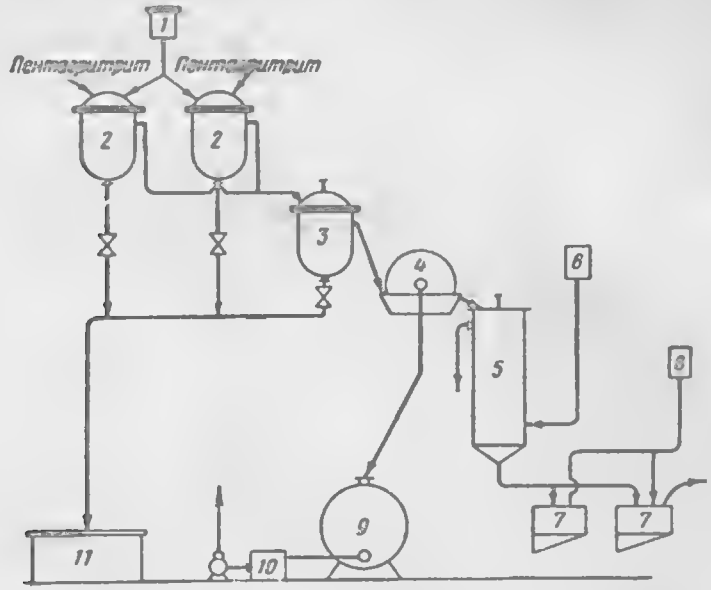
Ацетон используют три раза, добавляя каждый раз в маточный ацетон свежий. Отработанный ацетон идет на ректификацию.

Отжатый тэн, содержащий 15—20% спирта, поступает в камеры сушилки, где его сушат при 40° в течение 12 час. Высушенный тэн просеивают и укупоривают в миткалевые мешки.

Этот способ производства тэна применялся во время второй мировой войны в Германии, где его осуществляли в аппаратуре непрерывного действия. В Германии имелось две схемы производства тэна, в которых по-разному производились отжим и стабилизация отработанной кислоты. Приведем краткое описание обоих процессов получения тэна [17, 32].

Непрерывный способ получения тэна с непрерывным отжимом отработанной кислоты показан на схеме фиг. 107.

В нитраторы *2* (емкостью 50 *л* каждый) при перемешивании непрерывно через дозаторы подаются пентаэритрит и азотная кислота (97—



Фиг. 107. Схема получения тэна с непрерывным отжимом отработанной кислоты.

1—напорный бак азотной кислоты, *2*—основные нитраторы, *3*—буферный нитратор, *4*—вакуум-фильтр, *5*—промывная колонна, *6* и *8*—напорные баки для воды, *7*—вакуум-воронка, *9*—отстойник отработанной кислоты, *10*—сборник, *11*—аварийный бак.

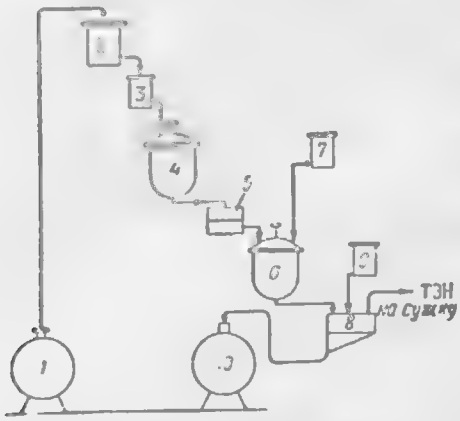
98% HNO_3) в соотношении 1 : 5 и при температуре 10—25°. Из нитраторов *2* реакционная масса непрерывно поступает в V-образный буферный нитратор *3* (емкость 40 *л*), в котором масса охлаждается до 10—15°.

Из буферного нитратора реакционная смесь непрерывно поступает на вакуум-фильтр *4* (вращающийся со скоростью 0,75 об/мин и имеющий фильтрующую поверхность 0,5 $м^2$). На фильтре тэн отжимается до 12—15% кислотности и непрерывно поступает в промывную колонну *5*, где промывается холодной водой. Разгрузка промывной колонны производится периодически на вакуум-воронку *7*. Здесь тэн дважды промывается горячей и один раз холодной водой, отжимается до 12—15% влажности. Промытый тэн выгружают вручную в мешки и направляют на кристаллизацию.

Промывные воды, содержащие 8—12% HNO_3, спускают через ловушки в канализацию. Отработанная кислота поступает в алюминиевые отстойники *9* на 24 часа, затем сливается в сборник *10*, а из него передается в хранилище отработанной кислоты. Состав отработанной кислоты следующий: 80—82% HNO_3; 0,5—0,75% N_2O_3 и 1,0—1,5% нитровеществ. После отстоя отработанная кислота содержит нитровеществ около 0,75%.

Выделяющиеся нитрозные газы поглощаются водой в абсорбционной колонне и после концентрирования полученной в колонне кислоты возвращаются в производство.

Отработанная кислота для стабилизации направляется после отстоя в так называемую церторколонну, состоящую из пяти последовательно соединенных колонн, снабженных рубашкой для подогрева паром до 90—100°. Пройдя последовательно все пять колонн, кислота освобождается от нитропродукта и поступает в холодильник, где охлаждается до 25—30°. Основная масса нитросоединений разлагается в первых двух колоннах. Для усиления разложения нитросоединений в третью колонну подается вода, в результате чего выделяющиеся при этом окислы азота усиливают процесс окисления. Отработанная кислота после стабилизации содержит 65—70% HNO_3 и свободна от нитросоединений.



Фиг. 108. Схема перекристаллизация тэна.

1—хранилище ацетона, *2*—мерник-автомат ацетона, *3*—подогреватель, *4*—растворитель, *5*—фильтр, *6*—кристаллизатор, *7* и *9*—мерники воды, *8*—вакуум-воронка, *10*—сборник маточного ацетона.

Кристаллизация тэна (схема на фиг. 108) проводится в отдельном здании, в котором размещены два аппарата для растворения, емкостью по 600 *л* и два кристаллизатора емкостью по 1100 *л*.

Аппараты для растворения и кристаллизаторы изготовлены из алюминия и снабжены мешалками, делающими 150 об/мин, и обратными холодильниками.

Ацетон в количестве 360 *л* из хранилища *1* сжатым воздухом (или азотом) подается в автоматический мерник *2*, а из него через предохранительный горшок—в подогреватель *3*, где нагревается до 50°; затем он поступает в растворитель *4*, куда загружают 112 *кг* влажного (100 *кг* сухого) тэна и 750 *г* бикарбоната натрия. После растворения тэна (30 мин.) раствор спускают через фильтр *5* в кристаллизатор *6*, где к раствору добавляют еще 750 *г* бикарбоната натрия или аммония. Бикарбонат натрия добавляют в два приема чтобы не создавать сильно щелочной среды, которая вызывает коррозию алюминиевой аппаратуры.

К ацетоновому раствору в кристаллизатор постепенно приливают из мерника *7* 600 *л* холодной воды со скоростью 30 *л/мин* при работающей мешалке. При таком режиме осаждения получается тэн с хорошей сыпучестью.

Из кристаллизатора ацетон, разбавленный до 30% с выделившимся тэном, спускают на вакуум-воронку *8*, тэн отжимают и промывают дважды теплой и один раз холодной водой. Отжатый от воды тэн (с влажностью 10—15%) выгружают в мешки и отправляют либо на сушку, либо на флегматизацию.

Флегматизация производится искусственным воском. Во флегматизатор загружают тэн и воду (1 : 2) и при перемешивании подают расплавленный воск. Температуру во флегматизаторе поддерживают на 4—5° ниже температуры плавления воска. Затем температуру во флегматизаторе поднимают на 2—3° выше температуры плавления воска, и после 15—20 мин. перемешивания содержимое флегматизатора охлаждают и фильтруют.

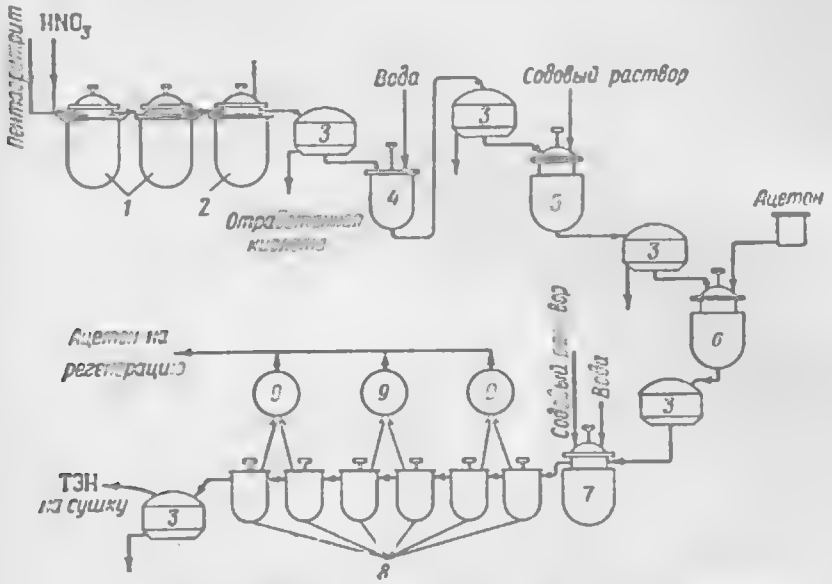
Флегматизированный тэн с целью получения большой однородной

партии (1000 *кг*) смешивают под водой и после вторичной фильтрации направляют на сушку.

Готовый тэн должен иметь температуру плавления не ниже 138° содержать азота 17,4% и нерастворимых в ацетоне веществ не больше 0,3%.

Разбавленный ацетон поступает на ректификацию в ректификационные колонки Гольцен-Гримма (до концентрации 98%), после чего его снова используют на кристаллизацию.

Этот способ получения тэна является достаточно простым, сравнительно безопасным, высокопроизводительным и обеспечивает большой выход и высокое качество готового продукта при относительно низких расходных коэффициентах.



Фиг. 109. Схема получения тэна с периодическим отжимом отработанной кислоты.

1—нитраторы, *2*—разбавитель, *3*—фильтры, *4*—промывной аппарат *5*—нитрализатор, *6*—растворитель, *7*—кристаллизатор, *8*—кристаллизаторы *9*—конденсаторы ацетона

Непрерывный способ с периодическим отжимом отработанной кислоты показан на схеме фиг. 109.

Пентаэритрит через воронку и автоматические весы посредством шнека дозируется в основной нитратор (объем 0,5 $м^3$), куда одновременно из хранилища через дозатор подается 99%-ная азотная кислота. На 1 вес. ч пентаэритрита дозируется 5—6 вес. ч. азотной кислоты. Температуру в нитраторе, равную 15°, поддерживают с помощью рассола, охлажденного до —11°.

Нитромасса из основного нитратора перетекает в буферный нитратор (объем 0,17 $м^3$), а затем в разбавитель (объемом 0,17 $м^3$), куда дозируется вода. Количество воды должно быть таким, чтобы концентрация отработанной кислоты снизилась с 80 до 40% по HNO_3. Температуру в буферном нитраторе поддерживают равной 10°, а в разбавителе 15° (охлаждают также рассолом). При разбавлении тэн выкристаллизовывается, и всю массу подают на вакуум-фильтр.

Вакуум-фильтр в центре фильтрующего полотна имеет отверстие, к которому подведена труба, соединяющая его с баком для промывки. Во время загрузки и отжима отверстие закрыто втулкой. После отсоса кислоты втулку вынимают, и кристаллы тэна смывают в бак для промывки. Из бака для промывки массу передают на фильтр, и после от-

жима кислой воды тэн мощной струей воды смывают в бак для нейтрализации кислого тэна раствором соды. Обработанный содой тэн спускают на фильтр, и после отжима передают на установку непрерывной очистки.

В растворителе, куда тэн подают одновременно с ацетоном, происходит полное его растворение. Раствор профильтровывается и перетекает в бак для разбавления водой. При разбавлении раствора тэн выкристаллизовывается. Всю массу пропускают через дистилляторы для удаления ацетона. По выходе из последнего дистиллятора горячую массу охлаждают и фильтруют. При получении флегматизированного тэна в третий дистиллятор вводят расплавленный монтан-воск (воск из бурого угля).

Расположены нитраторы в отдельном помещении, валы мешалок выведены через потолок. Установка оснащена контрольно-измерительными приборами, все управление ею автоматизировано.

Рядом с нитрационным помещением размещается холодильная установка и баки для хранения кислоты. Здесь же расположено здание для обработки сырого тэна содой.

После промывки тэн передают в следующее здание для перекристаллизации и флегматизации.

Потери ацетона при периодической перекристаллизации составляют 0,125 *т* на одну тонну готового тэна, а при непрерывной — 0,055 *т*.

Отработанную кислоту подвергают отстаиванию и затем концентрируют под вакуумом до 98—99%.

Расход материалов на одну тонну тэна:

пентаэритрита	0,435—0,447 *т*
азотной кислоты (97—98%)	0,918—1,110 *т*
ацетона (потери)	0,055—0,125 *т*
потери азотной кислоты	0,120—0,200 *т*
выход готового тэна	96%

Техника безопасности. Производство тэна является процессом опасным на всех стадиях.

При этерификации пентаэритрита необходимо обеспечить тщательный контроль за точностью дозировки компонентов, работой мешалок и температурным режимом. Последний при установившемся технологическом процессе регулируется подачей охлаждающего раствора в змеевики. О начале разложения тэна свидетельствует появление окислов азота и внезапное повышение температуры, при этом явлении нитромасса из нитратора немедленно должна быть спущена в аварийную емкость.

Опасной является и операция разбавления нитромассы водой, при которой выделяется значительное количество окислов азота. Последние при повышенной температуре могут вызвать разложение тэна и его воспламенение. Поэтому при внезапном повышении температуры в разбавителе необходимо нитромассу немедленно спустить в аварийную емкость.

Контроль и регулирование процессов надежнее всего могут быть осуществлены автоматическими приборами.

После разбавления нитромассы следует операция отжима тэна от отработанных кислот. Эта операция не менее опасна, чем предыдущие. Некристаллизованный и непромытый тэн малостоек вследствие содержания в нем различных примесей и главным образом кислоты. Такой тэн очень чувствителен к нагреванию, и ввиду этого необходимы особые меры предосторожности в обращении с ним. Так, например, при соприкосновении с паровыми трубами или другими нагретыми частями аппаратуры пыль неочищенного тэна легко самовозгорается, и поэтому такая возможность должна быть исключена.

При сушке тэна и его укупорке необходимо тщательное заземление всех аппаратов, а также следует принимать и другие меры для снятия статического электричества, так как тэн легко электризуется.

Д. АЗОТНОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ПРОЧИХ СПИРТОВ

§ 1. Метилнитрат

Метилнитрат CH_3ONO_2 является азотнокислым эфиром метилового спирта.

Он долгое время производился в большом количестве для промышленности красителей (для метилирования). Вследствие имевших место разрушительных взрывов при его получении и применении производство его для мирных целей было прекращено.

Метилнитрат — бризантное взрывчатое вещество, превосходящее по мощности гексоген. В конце второй мировой войны в Германии смесь метилнитрата с метиловым спиртом под названием «Мироль» применялась для снаряжения авиационных бомб.

Метилнитрат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с ароматическим запахом, напоминающим хлороформ. Вдыхание его паров вызывает головную боль. Удельный вес метилнитрата при 15° равен 1,21. Его растворимость в воде при 20° составляет 3,8%. Он обладает высокой летучестью, легко пластифицирует колоксилин. При 65° перегоняется без разложения.

Метилнитрат легко загорается и спокойно горит большим и светящимся пламенем. Пары метилнитрата при воспламенении легко взрываются, при нагревании их до 150° также происходит взрыв.

Чувствительность метилнитрата к удару меньше, чем нитроглицерина. Он детонирует при падении 2 *кг* груза с высоты 40 *см*.

Метилнитрат имеет небольшой (—10,4%) отрицательный кислородный баланс. Объем газообразных продуктов взрыва 874 *л/кг*, теплота взрывчатого разложения 1600 *ккал/кг*, расширение в бомбе Трауцля 657 *см*³, бризантность по Гессу 24,5 *мм*.

Меньшая вязкость метилнитрата по сравнению с нитроглицерином обусловливает при слабой оболочке большую скорость детонации. Скорость детонации метилнитрата в стеклянной трубе диаметром 3 *мм* равна 2480 *м/сек*, у нитроглицерина в тех же условиях — 1500 *м/сек*.

Получают метилнитрат при осторожной этерификации метилового спирта азотной кислотой (уд. вес 1,4) или серно-азотной смесью. Одну часть метилового спирта вводят при сильном размешивании в 6,3 части охлажденной кислотной смеси (40% HNO_3 и 60% H_2SO_4) при 0—10°. Перемешивание производят механической мешалкой, воздух для этой цели непригоден вследствие высокой летучести исходного и конечного продуктов. Эфир сепарируют от отработанной кислоты, промывают холодной водой и затем содовым раствором. Выход составляет 81% от теоретического.

Описан способ получения метилнитрата действием серно-азотной смеси на избыток метанола. Путем дистилляции получают 60%-ный раствор метилнитрата в метаноле [41].

В Германии разработан непрерывный способ получения метилнитрата этерификацией метанола 60%-ной азотной кислотой [42, 43]. При этом могут быть получены в качестве конечных продуктов растворы метилнитрата в метаноле различной концентрации, начиная от 60% и до чистого 100%-ного метилнитрата. Изготовленный по такому методу метилнитрат получается химически чистым и не требует добавочной стабилизации. В течение года на работающей установке не было ни одного несчастного случая. Метилнитрат применялся в виде 72—75%-ного раствора в метаноле, так как обращение с чистым метилнитратом вследствие его летучести представляет большую опасность.

Состав под названием мироль имеет следующие свойства: удельный вес 1,06, объем газообразных продуктов взрыва 1075 *л/кг*, теплота взрыва 1106 *ккал/кг*, расширение в бомбе Трауцля 370 *мл*; скорость детонации 6300 *м/сек*.

§ 2. Нитроизобутилглицеринтринитрат

Нитроизобутилглицеринтринитрат $NO_2—C(CH_2ONO_2)_3$ является азотнокислым эфиром нитроизобутилглицерина. Получен впервые Гофвинмером в 1912 г. Взрывчатые и физико-химические свойства нитроизобутилглицеринтринитрата такие же, как у нитроглицерина. В то же время он замерзает при более низкой температуре и менее летуч. Возможность развития производства нитроизобутилглицеринтринитрата связана с развитием производства нитрометана, являющегося для него сырьем.

Нитроизобутилглицеринтринитрат представляет собой слегка желтоватую, вязкую, сиропообразную жидкость удельного веса 1,68 при 15° не имеющую запаха и жгучую на вкус. Температура замерзания ниже —35°.

Химические свойства его аналогичны свойствам нитроглицерина. Продукт имеет нулевой кислородный баланс. Теплота взрыва его равна 1707 *ккал/кг* (на 7% больше, чем нитроглицерина).

Получают нитроизобутилглицеринтринитрат путем нитрования нитроизобутилглицерина серно-азотной смесью состава: 60% H_2SO_4 и 40% HNO_3. Процесс идет по следующему уравнению:

$$NO_2C(CH_2OH)_3 + 3HNO_3 \rightleftarrows NO_2C(CH_2ONO_2)_3 + 3H_2O.$$

Выход продукта составляет 90%.

При содовой промывке нитроизобутилглицеринтринитрата образуется стойкая эмульсия, из которой его экстрагируют хлороформом или эфиром. Кроме этого, продукт очень чувствителен к воздействию щелочных веществ, что затрудняет его стабилизацию.

Исходный продукт — нитроизобутилглицерин получают путем конденсации одной молекулы нитрометана с тремя молекулами формальдегида в присутствии $KHCO_3$:

$$NO_2—CH_3 + 3HCOH \rightarrow NO_2C(CH_2OH)_3.$$

Он имеет температуру плавления 130—160°. Для очистки его перекристаллизовывают из спирта и сушат.

§ 3. Маннитгексанитрат (нитроманнит)

[6, 12, 44, 45, 46]

Маннитгексанитрат является азотнокислым эфиром маннита, добываемого из сока манны:

$$O_2NOCH_2(CHONO_2)_4CH_2ONO_2.$$

Впервые продукт был получен в 1847 г. Доманте и Минаром. По внешнему виду он представляет собой белый кристаллический порошок (тонкие иглы). Температура плавления маннитгексанитрата 112—113°, уд. вес. 1,604. Хорошо растворим в ацетоне, эфире и горячем этиловом спирте, слабо растворим в холодном этиловом спирте и нерастворим в воде.

Химическая стойкость маннитрогексанитрата низкая. Американские патенты [47] указывают на возможность повышения его стойкости добавками 0,5—3% солей аммония, а также производных мочевины.

Маннитгексанитрат трудно воспламеняется и при зажигании часто детонирует. При медленном нагревании полностью разлагается при 150° с выделением красных паров без вспышки. Чувствительность к удару у него такая же, что и у нитроглицерина. Теплота взрыва 1510 *ккал/кг*, расширение в бомбе Трауцля 560 *мл*, скорость детонации 8260 *м/сек*.

Применению маннитгексанитрата препятствует высокая чувствительность и недостаточная стойкость.

Способ получения его разработан Н. В. Соколовым [18]. В сосуд, содержащий 1 часть маннита, постепенно приливают 5 частей концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,51). К полученному прозрачному раствору постепенно при охлаждении добавляют 10 частей концентрированной серной кислоты, при этом маннитгексанитрат выделяется в виде густой белой кашицы, которая отсасывается на фильтре и промывается сначала водой, а затем слабым раствором бикарбоната. Сырой продукт перекристаллизовывают из кипящего спирта.

§ 4. Нитраты смеси сахара и глицерина [12]

Нитраты сахара и глицерина применяются в США и отчасти в Германии. Их получают этерификацией раствора сахара (свекловичного или тростникового) в глицерине, так как только в растворенном состоянии нитраты сахара поддаются стабилизации.

Обычно используют смеси, содержащие 20—25% нитратов сахара и 75—80% нитроглицерина. Такие смеси представляют собой сиропообразную жидкость удельного веса при 20° — 1,605 (состав 20/80) и 1,612 (состав 25/75). Химическая стойкость этих продуктов ниже, чем нитроглицерина, но она может быть повышена добавкой 0,1—0,2% дифениламина. Взрывчатые свойства смесей близки к нитроглицерину: фугасность по Трауцлю состава 20/80 — 560 *см*³, а состава 25/75 — 530 *см*³.

Для получения нитратов смеси сахара и глицерина приготовляют раствор сахара в глицерине. Растворы, содержащие 20—25% сахара, подвергают этерификации серно-азотной смесью в условиях, аналогичных этерификации глицерина. Полученные нитраты промывают водой и затем содовым раствором, умеренно перемешивая во избежание возникновения стойкой эмульсии. Для ускорения отделения промывной жидкости употребляют растворы поваренной соли.

Описаны методы получения нитратов сахара обработкой суспензии сахара в уксусном ангидриде смесью уксусного ангидрида с дымящей азотной кислотой [49] и действием на сахарозу смесью азотной кислоты с серной или уксусной кислотой [50]. В результате такой этерификации и последующей промывки получаются кристаллические соединения, стойкость которых должна быть выше, чем описанных выше смесей нитратов сахара и глицерина.

Е. НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ [51]

Нитроцеллюлоза (нитроклетчатка) была впервые получена во Франции Браконо в 1832 г. действием азотной кислоты на клетчатку, а в 1838 г. — Пелузом при действии азотной кислоты на бумагу. В 1846 г. Шенбайн, а год спустя Беттгер вновь получили нитроцеллюлозу, действуя на хлопок смесью азотной и серной кислот, и подробно изучили условия ее образования и взрывчатые свойства.

Производство нитроцеллюлозы в промышленном масштабе стало возможным лишь в 1869 г., когда Абель в Англии предложил измельчать пироксилин (название, данное нитроцеллюлозе в 1838 г. Пелузом) на голландерах с целью извлечения кислот из внутренних труднодоступных частей волокна. Это позволило получить стойкую нитроцеллюлозу, пригодную для длительного хранения.

С 1879 г. нитроцеллюлозу стали широко применять в качестве метательного средства (пороха) в артиллерии и как бризантное ВВ в виде спрессованных шашек. В 1885 г. была получена желатина нитроцеллюлозы с нитроглицерином, названная «гремучий студень». Последний также стали использовать в качестве бризатного ВВ. Позже (в 1889 г.) подобные желатины нитроглицерина с высокоазотной нитроцеллюлозой были предложены в качестве пороха. Состав Нобеля был назван «бал-

листит», состав Абеля «кордит». Такие пороха являлись бездымными и более мощными, чем применявшийся до этого черный порох. В настоящее время на вооружении всех стран мира находятся исключительно бездымные пороха.

Нитроцеллюлоза применяется и для гражданских целей, например, в виде целлулоида кинопленки, быстросохнущих лаков и др.

В России производство пироксилина началось в 1892 г. на Охтенском пороховом заводе.

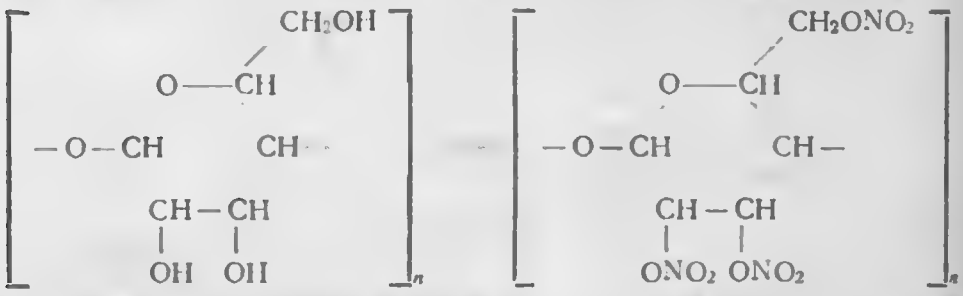
Браконно, Пелуз и даже Шенбейн практически очень мало знали о химической природе нитроцеллюлозы, принимая ее то за солеобразное соединение целлюлозы с азотной кислотой, то за перекисное соединение. Лишь в 1852 г. Бенан показал, что нитроцеллюлоза является эфиром целлюлозы и азотной кислоты.

§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитратов целлюлозы

Целлюлоза является высокомолекулярным соединением, поэтому в одно звено ее может быть введено до трех нитратных групп (14,14% азота).

Процесс образования азотнокислых эфиров целлюлозы можно выразить общим уравнением:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\,[3HNO_3] \rightleftarrows [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + n\,[3H_2O];$$



Реакция образования азотнокислого эфира целлюлозы является полностью обратимой, так как явление денитрации нитроцеллюлозы обычно сопровождается побочными процессами окисления и гидролиза. При полном замещении всех гидроксильных групп в целлюлозе получается трехзамещенный азотнокислый эфир целлюлозы, содержащей 14,14% азота. При условии замещения в целлюлозе двух гидроксильных групп получается нитроцеллюлоза с содержанием 11,13% азота и при замещении одной нитрогруппы 6,77% азота.

Нитратные группы распределены в микромолекуле нитроцеллюлозы неравномерно в силу неодинаковой легкости замещения гидроксильных групп в глюкозном остатке и неодинаковой доступности макромолекул в различных частях волокна.

Таким образом, в нитроцеллюлозах имеет место химическая и физическая неоднородность. Учитывая современные представления о нитроцеллюлозе как высокополимерном веществе, чаще всего неоднородном по величине макромолекул, нельзя считать тот или иной вид нитроцеллюлозы индивидуальным продуктом, состав которого можно выразить какой-либо эмпирической формулой. Даже нитроцеллюлоза с содержанием азота 14,14%, у которой замещены все имеющиеся гидроксильные группы, может резко различаться по величине макромолекул, т. е. быть физически неоднородным веществом.

Степень этерификации нитроцеллюлозы обычно характеризуется содержанием азота в %.

Удельный вес нитроцеллюлозы 1,65, он и сколько изменяется от содержания азота.

Кроме содержания азота большое практическое значение имеют и другие свойства нитроцеллюлозы: растворимость и набухание в различных растворителях; степень полимеризации (вязкость растворов), термическая стойкость.

Имеются следующие группы растворителей для нитроцеллюлозы.

1) собственно растворители, способные растворять нитроцеллюлозу, т. е. сначала вызывать ее набухание, а затем переводить в раствор,

2) смешанные растворители — смеси веществ, из которых каждое в отдельности не вызывает растворения нитроцеллюлозы, но в смеси они являются хорошими растворителями;

3) пластификаторы — группа нелетучих (высококипящих) растворителей нитроцеллюлозы, вводимых в изделия из нее для улучшения механических свойств.

Растворимость нитроцеллюлозы в различных растворителях зависит, как уже указывалось, от многих факторов, и в первую очередь от содержания азота в нитроцеллюлозе и от условий, в которых она получена.

Выбор растворителей обусловливается типом изделия. При производстве пороха достаточно перевести нитроцеллюлозу в набухшее состояние. При получении же лаков нитроцеллюлозу необходимо растворить полностью, при этом выбранные растворители должны растворять также и другие компоненты лаков.

Вязкость растворов нитроцеллюлозы также имеет большое практическое значение, так как влияет на механические свойства изделий. Обычно прочность изделий повышается с увеличением степени полимеризации нитроцеллюлозы. Вязкость растворов нитроцеллюлозы в первую очередь зависит от степени полимеризации исходной целлюлозы, а также условий этерификации, стабилизации и наличия в растворах минеральных солей, которые нитроцеллюлоза легко поглощает.

Нитроцеллюлоза способна адсорбировать органические растворители и кислоты. Последнее значительно усложняет освобождение ее от кислот в производстве.

Концентрированные растворы минеральных кислот разрушают нитроцеллюлозу. Азотная кислота вызывает деструкцию молекулы нитроцеллюлозы с образованием веществ, растворимых в воде и кислотах. Сернная кислота действует так же. Щелочи легко омыляют нитроцеллюлозу. Напротив, к действию окислителей нитроцеллюлоза сравнительно устойчива. Восстановители частично регенерируют ее в целлюлозу, при этом процесс сопровождается окислением и восстановлением продуктов взаимодействия.

Свет вызывает медленное разложение нитроцеллюлозы. Она также способна к саморазложению, рассматриваемому как внутримолекулярное окисление. Этот процесс может ускоряться от разных причин и в первую очередь от действия тепла. При повышении температуры на 5° скорость разложения удваивается. Разложение нитроцеллюлозы катализируется окислами азота.

В сухом состоянии нитроцеллюлоза легко загорается, при зажигании сгорает со вспышкой. При трении легко электризуется, возникающая при этом разность потенциалов доходит до нескольких киловольт.

Отмечено, что в темноте нитроцеллюлоза может слабо фосфоресцировать.

Нитраты целлюлозы находят самое разнообразное применение для изготовления различных видов порохов, лаков, киноленки, целлулоида и т. д. В зависимости от того, для какой цели вырабатывается нитроцеллюлоза, изменяются технические условия, которым она должна удовлетворять.

В одних случаях, например, при изготовлении порохов особое значение имеет содержание азота, так как оно косвенно характеризует теплоту горения пороха. Остальные показатели качества нитроцеллюлозы должны быть при этом совершенно определенными, так как, например, от ее растворимости в органических растворителях зависит расход летучих растворителей при изготовлении порохов, от вязкости — механическая прочность готового пороха и т. д. В других случаях, например, при производстве лаков желательно иметь продукты с возможно меньшим содержанием азота, хорошо растворимые и обладающие возможно меньшей вязкостью.

Практически принято различать следующие важнейшие нитроцеллюлозы:

1) коллоксилин № 2, содержащий 11,5—12% азота. Применяется для изготовления лаков, целлулоида, пленок, нитроглицериновых порохов и т. д.;

2) пироксилин № 2, содержащий 12,05—12,4% азота. Применяется в смеси с пироксилином № 1 для изготовления пироксилиновых порохов;

3) пироколлодий, содержащий 12,6% азота (впервые получен Д. И. Менделеевым). Применяется для изготовления пироксилиновых порохов;

4) пироксилин № 1, содержащий 13—13,5% азота. Применяется в смеси с пироксилином № 2 для изготовления пироксилиновых порохов.

В практике применяется большое количество нитратов целлюлозы, различающихся по свойствам.

Пироксилиновыми порохами называются пороха, изготовляемые с применением летучих растворителей (смеси спирта и эфира). Нитроцеллюлозу, предназначенную для приготовления пироксилиновых порохов, прежде всего освобождают от воды, с которой она выпускается из производства. Раньше это достигалось крайне опасной операцией — сушкой нитроцеллюлозы в сушилках. По предложению Д. И. Менделеева, сушка была заменена обезвоживанием спиртом, что позже было принято во всех странах.

Обезвоженную спиртом нитроцеллюлозу в мешателях обрабатывают смесью спирта и эфира, при этом происходит ее пластификация. Сюда же вводят другие компоненты пороха, например, стабилизаторы и т. д. Из полученной пороховой массы на гидравлических прессах выпрессовывают порох, который для удаления летучего растворителя провяливают, вымачивают в воде и сушат при умеренном нагревании.

При изготовлении нитроглицериновых порохов баллиститного типа нитроцеллюлозу нагревают с большим количеством воды, куда затем добавляют нитроглицерин и другие компоненты, входящие в состав пороха. По окончании «варки» нитроцеллюлозу с поглощенными ею веществами отжимают от воды, и полученную пороховую массу направляют на горячие вальцы, где она освобождается от избытка воды, пластифицируется и превращается в мягкое эластичное полотно. Полотно, свернутое в рулоны, подают на гидравлические прессы, валки которых нагреты до 80—85° и выпрессовывают нитроглицериновый порох. Благодаря применению нелетучего растворителя — нитроглицерина, технологический процесс резко сокращается и упрощается.

При производстве нитроглицериновых порохов кордитного типа нитроцеллюлозу обрабатывают в мешателях раствором нитроглицерина в летучем растворителе. Из полученной массы выпрессовывают порох, который сначала провяливают при обычной температуре, а затем сушат при повышенной температуре. Таким образом, из пороха удаляется летучий растворитель, нелетучий же — нитроглицерин остается в порохе в качестве компонента.

При изготовлении целлулоида нитроцеллюлозу (коллоксилин) в мешателях обрабатывают спиртовым раствором камфоры. Полученная масса

ся пластифицируется обработкой на вальцах и в специальных блок-прессах.

При изготовлении лаков нитроцеллюлоза растворяется в смеси растворителей, куда также добавляют другие вещества — пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и т. д.

§ 2. Технология производства нитроцеллюлозы

Нитроцеллюлозу можно получить путем воздействия на целлюлозу азотной кислотой концентрации выше 77%. При этих условиях получается азотнокислый эфир. Более слабая азотная кислота приводит к образованию аддитивного соединения, которое легко разлагается на исходные вещества даже при действии холодной воды. Содержание азота в нитроцеллюлозе повышается с увеличением концентрации азотной кислоты.

Обычным методом получения нитроцеллюлозы является обработка целлюлозы серно-азотными смесями. Изменяя состав кислотной смеси и главным образом содержание в ней воды, можно получить различные виды целлюлозы. Для получения нитроцеллюлоз различных типов в зависимости от формы целлюлозы, аппаратуры, модуля ванны и др. применяют различные составы кислотных смесей (табл. 106) [6].

Таблица 106

Состав кислотной смеси %	Содержание азота в нитроцеллюлозе в %		
	8—12	12—12,75	13—13,5
HNO_3	25—35	23—25	25—26
H_2SO_4	47—55	59—62	63—69
H_2O	17—20	15—16	9—11

Вследствие необходимости хорошей смачиваемости рыхлой массы целлюлозы, а также обратимости процесса этерификации приходится применять большие избытки кислотной смеси. Обычно применяют 30—50-кратный избыток ее от веса целлюлозы, а в некоторых случаях — даже 80—100-кратный избыток.

Нитрующим агентом в кислотных смесях является азотная кислота. Исследования [52] механизма этерификации целлюлозы серно-азотной смесью показали, что реакция обусловливается взаимодействием гидроксильных ионов целлюлозы с ионом NO_2^+. Это подтверждено тем, что при использовании для этерификации кислотной смеси, обогащенной O^{18}, полученная нитроцеллюлоза содержит нитратную группу, в которой два кислорода представляют собой O^{18}. Отсюда сделан также вывод, что кислород гидроксильной группы целлюлозы не выделяется при этерификации и, таким образом, остается неизменным.

Теоретически на получение 100 *г* тринитрата целлюлозы расходуется 63,6 *г* азотной кислоты. Однако практический расход ее значительно выше, так как при отжиме от кислот по окончании этерификации в нитроцеллюлозе остается значительное количество кислотной смеси, которое безвозвратно теряется при промывке водой.

При этерификации целлюлозы, кроме основного процесса образования эфира целлюлозы, происходят побочные процессы — гидролиз и окисление.

Повышение температуры при этерификации ускоряет процесс, не изменяя количество введенных нитратных групп. Побочные процессы

с увеличением температуры усиливаются, и поэтому повышение температуры всегда ведет к снижению выхода нитроцеллюлозы.

На скорость процесса этерификации и его результат значительное влияние оказывает модуль. Влияние модуля несколько снижается при применении наиболее активных кислотных смесей, содержащих максимум HNO_3 и минимум H_2O.

Окислы азота, как правило, являются вредной примесью, особенно в смесях, содержащих много воды. В безводных или маловодных смесях окислы связаны в нитрозилсерную кислоту, и поэтому почти не влияют на процесс этерификации.

Значительное влияние на качество нитропродукта оказывают качество и форма целлюлозы. Целлюлозу желательно иметь такой, чтобы она при погружении в кислотную смесь легко и быстро смачивалась, впитывая ее в достаточном количестве. Это требование обеспечивается как химическим составом кислотной смеси, так и формой, в которой целлюлоза применяется. Решающее значение имеет чистота материала, а также структура волокна.

Хлопковая целлюлоза отличается высокой чистотой и хорошей смачиваемостью кислотной смесью. Древесная целлюлоза содержит много примесей (смола, лигнин и др.) и требует специальной очистки: отбелки и облагораживания. При этерификации древесной целлюлозы применяются более активные смеси (с повышенным содержанием HNO и пониженным содержанием H_2O).

Нитроцеллюлоза после этерификации, отмытая водой до нейтральной реакции, получается все же нестойкой. При длительном хранении и при сушке она разлагается с выделением окислов азота. Саморазложение нитроцеллюлозы ускоряется со временем и при больших массах продукта может привести к самовоспламенению и взрыву.

Для повышения стойкости нитроцеллюлозы применяют комплекс операций, называемых стабилизацией. Для стабилизации нитроцеллюлозы кипятят в слабо кислых и слабо щелочных водах, измельчают волокна с последующей нейтрализацией выделившихся «закапсюлированных» кислот.

Технологический процесс производства нитроцеллюлозы складывается из подготовки исходного сырья, этерификации целлюлозы, стабилизации нитроцеллюлозы и обезвоживания нитроцеллюлозы. В некоторых случаях при производстве коллоксилина добавляется процесс снижения вязкости.

1. Подготовка сырья

Исходным сырьем являются кислотные смеси и целлюлоза. Кислотные смеси, определенного состава, приготовляются в специальной мастерской, где одновременно хранят чистые и отработанные кислоты.

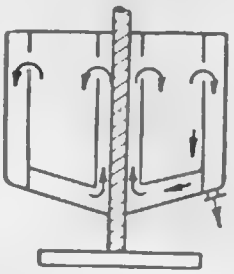
Целлюлоза поступает на завод в виде хлопкового волокна, спрессованного в кипы, или в виде рулонов бумаги. Кипы хлопкового волокна разрыхляют пропусканием через волчки, а рулоны бумаги размельчают на кусочки определенной величины специальными машинами. Измельченный материал высушивают (обычно в пневмосушилках) до содержания 1—2% влаги и охлаждают.

2. Этерификация целлюлозы

Метод Томсона. Этерификация производится в плоских керамиковых чашах диаметром 1 *м* и высотой 0,25 *м*. В низу чаши имеется труба для спуска отработанной кислоты. В чашу заливают 300—400 *кг* кис-

лотной смеси с температурой 28—30° и загружают 9 *кг* целлюлозы, размешивая ее с кислотой. Затем на поверхность кладут дырчатые сегменты и осторожно поверх них наливают воду слоем толщиной 1,5—2 *см*, которая предотвращает испарение кислоты. По окончании процесса (1—2,5 часа) открывают кран для спуска азотной кислоты и одновременно сверху осторожно приливают холодную воду, которая, просачиваясь между волокон, вытесняет отработанную кислоту. Около 80% отработанной кислоты удается получить в неразбавленном виде, остальную часть разбавляют водой и подвергают концентрации.

Неудобством метода является частичная денитрация нитроцеллюлозы при вытеснении отработанной кислоты водой.

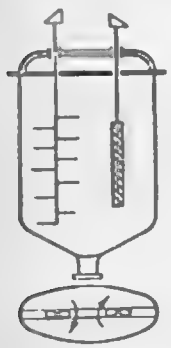


Фиг. 110. Центрифуга

Этерификация в центрифугах. Применяются центрифуги с нижним приводом, иногда с кожухом для обогрева снаружи теплой водой (фиг. 110). Центрифугу заполняют кислотной смесью, пускают на тихий ход (25 об/мин) и в нее, как можно быстрее, загружают целлюлозу. При этерификации кислотная смесь под действием центробежной силы отбрасывается к стенке центрифуги, откуда стекает вниз и вновь поступает в обрабатываемую целлюлозу через отверстия внутри стенки корзины (через конус центрифуги). Такая циркуляция кислоты улучшает условия этерификации. По окончании процесса центрифуга переводится на быстрый ход (750—1000 об/мин), и отработанная кислота отделяется от нитроцеллюлозы. После отжима нитроцеллюлозу вручную выгружают в большое количество воды и направляют на стабилизацию.

При работе этим методом нередки случаи самовозгорания материала вследствие плохого смачивания целлюлозы кислотной смесью. Кроме того, значительные количества кислоты теряются в результате испарения.

Этерификация в нитраторах. Процесс ведется в специальных нитраторах при хорошем механическом перемешивании. Нитратор (фиг. 111) имеет овальное сечение и конусообразное дно с краном для выпуска всего содержимого нитратора по окончании процесса в кислотоотжимочную центрифугу. Нитратор закрыт крышкой и имеет специальную вытяжку, а также две мешалки, вращающиеся в противоположных направлениях. Кислота подается в нитратор сверху через разбрызгивающее устройство, чем улучшается смачивание целлюлозы.



Фиг. 111. Нитратор

В нитратор заливают кислотную смесь, затем загружают целлюлозу. Процесс продолжается 30—45 мин. По истечении этого времени открывают кран внизу нитратора, содержимое спускают в кислотоотжимочную центрифугу, и в течение 5—10 мин. производят отжим отработанной кислоты. Центрифуга имеет нижний спуск, закрываемый подъемным конусом. После отжима нитроцеллюлоза железными вилами сбрасывается через отверстие в дне центрифуги в «смывной» аппарат, расположенный внизу и представляющий собой большую воронку с кольцевым оросителем для подачи воды, откуда нитроцеллюлоза поступает в массопровод, по которому водой транспортируется в промежуточный бассейн с мешалкой (мутильник).

Режимы получения нитроцеллюлозы из хлопка приведены в табл. 107

Таблица 107

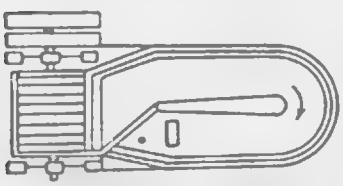
Вид коллоксилина	Состав кислотной смеси в % (модуль 40—50)			Время этерификации мин.	Температура смеси °С
	H_2O	HNO_3	H_2SO_4		
Пироксилин № 1 (для пороха)	9,5	22,5	68,0	30	20
Пироксилин № 2 (для пороха)	14,5	22,5	63,0	30	30—40
Коллоксилин	20,5	22,5	57,0	60	40
Коллоксилин для нитрошелка	18,3	19,7	62,0	60	40—50
Коллоксилин для кинопленки	17,0	20,0	63,0	60	40—50
Коллоксилин для целлулоида	20,0	20,0	60,0	60	40

3. Стабилизация нитроцеллюлозы

Процесс стабилизации сводится к промывке нитроцеллюлозы, измельчению в содовом растворе и окончательной промывке

Промывку производят горячей водой в специальных чанах (из дерева или нержавеющей стали), имеющих ложное дно, под которое подведен острый пар для нагрева содержимого чана Жидкость из чана спускают из-под ложного дна.

Внутри чанов установлены трубы для циркуляции жидкости при варке.



Фиг. 112. Голландер

Загруженная в чан нитроцеллюлоза сначала промывается холодной водой, затем горячей водой с добавкой к ней 0,3—0,5% серной кислоты. Нитроцеллюлозу варят сначала с кислым раствором и затем с содовым раствором (концентрации 0,1% Na_2CO_3), затем промывают водой и передают для измельчения на голландеры или другие аппараты, например, конусные мельницы.

Голландер (фиг. 112) имеет чугунную или бетонную овальной формы ванну, выложенную кафельными плитами. Продольная перегородка делит ванну голландера на две половины На одном конце голландера находится измельчающий механизм, состоящий из систем ножей: часть их укреплена на дне ванны и часть на поверхности вращающегося барабана. Волокна, попадая между ножами, разрезаются и раздавливаются.

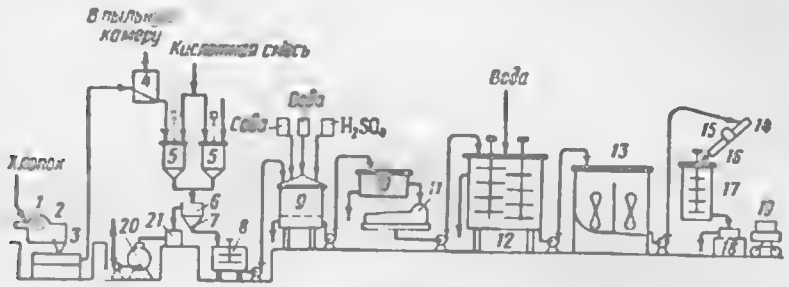
В голландер загружается вода, немного соды и затем нитроцеллюлоза. После измельчения масса из голландера передается для окончания стабилизации в лаверы, где путем горячей промывки (при 90—95° удаляются остатки соды и нестойкие примеси, выделенные при измельчении.

Лаверы представляют собой цилиндрические сосуды, емкостью до 30 $м^3$, снабженные мешалками. Обработку нитроцеллюлозы горячей водой (две горячих промывки длительностью 2—3 часа каждая) проводят при модуле 8—10 Вода после промывок сливается сифоном. Из лаверов нитроцеллюлоза поступает в смесители, в которых смешивается в большую партию.

Смесители представляют собой большие емкости (от 100 до 300 $м^3$) — бассейны снабженные мощными мешалками. В смесители из

лаверов подается 10%-ная суспензия нитроцеллюлозы в воде. Здесь в течение длительного времени размешивают содержимое для достижения однородности нитроцеллюлозы в общей партии. Суспензию очищают от частиц железа с помощью электромагнитов и от песка — пескоуловителями.

Затем нитроцеллюлоза попадает в ажитатор и оттуда — в центрифуги для отделения от воды. Нитроцеллюлозу с влажностью около 30% хранят в деревянных ларях. Удаление воды из нитроцеллюлозы путем сушки ее в специальных сушилках вследствие крайней опасности не производят.



Фиг. 113. Схема производства нитроцеллюлозы.

1—волчок, *2*—воронка, *3*—пневмосушилка, *4*—бункер, *5*—нитратор, *6*—кислотоотжимочная центрифуга, *7*—смывной аппарат, *8*—мутильник, *9*—чан горячей промывки, *10*—сдесха, *11*—голландер, *12*—лозер, *13*—смеситель общих партий, *14*—желоб, *15*—электромагнит, *16*—пескоуловитель, *17*—ажитатор, *18*—водоотжимочная центрифуга, *19*—тележка, *20*—сборник отработанной кислоты *21*—фильтр для кислот.

Схема производства нитроцеллюлозы показана на фиг. 113.

При приготовлении коллоксилинов бывает необходимо получить нитроцеллюлозу низкой вязкости. Для этого ее кипятят с водой под давлением до 6 *ат*. Снижение вязкости регулируется временем и температурой варки. Процесс осуществляют в автоклавах, обычно представляющих собой трубу (d=10 *см*, l=1200 *м*), обогреваемую паром, поступающим в рубашку. Скорость прохождения суспензии нитроглицерина через автоклав, давление и температура регулируются в нужных пределах.

Коллоксилин, предназначенный для приготовления кинопленки, обезвоживают этиловым спиртом, который заливают на центрифугу после отжима воды в три приема.

Ж. НИТРАТЫ КРАХМАЛА [66, 53, 54]

Нитрокрахмал употребляется в США и ряде других стран для производства пороха [55], а также в качестве взрывчатого вещества. Впервые он был получен в 1833 г. Браконно.

Нитрокрахмал содержит от 13,0 до 13,5% азота. Он более гигроскопичен, чем нитроцеллюлоза, в воде практически нерастворим, хорошо растворим в ацетоне. В химическом отношении имеет сходство с нитроцеллюлозой, способен гидролизоваться, омыляться и т. д.

Нитрокрахмал, диспергированный в смеси эфира со спиртом, частично растворяется. При удалении растворителя дает коллоидную пленку или массу, подобно нитроклетчатке.

По взрывчатым свойствам нитрокрахмал также подобен нитроцеллюлозе. Нитрокрахмал, содержащий 13,52% азота, дает скорость детона-

ции (при $\Delta = 0{,}9$) 4970 *м/сек*, а по фугасности на 17% превосходит пикриновую кислоту. Он легко воспламеняется и горит быстро со скоростью 1 *м* в 22—27 сек., образуя некоптящее пламя. Имеет высокую чувствительность к механическим воздействиям [53, 56].

Получают нитрокрахмал этерификацией крахмала (из картофеля или пшеницы) нитросмесью состава: 50% HNO_3 и 50% H_2SO_4 при 15°. Полученный нитроэфир отделяют от отработанной кислоты на фильтрах и подвергают промывке и стабилизации. Промывают нитроэфир большим количеством холодной воды. Стабилизация состоит из предварительной стабилизации путем варки продукта с водой при температуре около 80—90° в течение нескольких часов и окончательной стабилизации. Последняя проводится путем варки продукта в этиловом спирте с добавлением к массе окиси магния для нейтрализации остаточной кислоты

Приложение 1

ОКРАСКА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Нитросоединение	Раствор в ацетоне		Раствор в спирте	
	с 1 частью 10%-ного раствора КОН	с NH_3 или 10%-ным NH_4OH	с 10%-ным раствором КОН	с NH_3 или 10%-ным NH_4OH
Нитробензол	Фиолетовый (при следах динитробензола)	Розовый	Розовый	—
1,2-Динитробензол	Малиновый	—	—	—
1,3-Динитробензол	Красно-фиолетовый	Бледно-красный	Коричневый	—
1,4-Динитробензол	Нет окраски	—	—	
1-Хлор-2,4-динитробензол	Красный, малиновый; от CH_3COOH вишнево-красный	—	—	—
1-Хлор-3,5-динитробензол	Синеватый, переходит в фуксиново-красный	—	—	—
1,3,5-Тринитробензол	Кроваво-красный	—	—	—
Мета- и пара-нитротолуолы	Окраски не дают			
2,4-Динитротолуол	Ярко-синий	Не окрашивается	Светло-голубой	—
2,6-Динитротолуол	Ярко-красный с синеватым отливом	То же	Светло-красный	—
α-Тринитротолуол	Темно-красный	Темно-красный	Темно-коричневый	Ярко-красный
β-Тринитротолуол	—	Зеленый, переходящий в красный	—	—
γ-Тринитротолуол	—	Темно-синий, переходящий в красный	—	—
Тринитроксилол технический	Черный, затем темно-фиолетовый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	—
2,4,6-Тринитроксилол	Темно-зеленый	—	—	—
2,3,5-Тринитроксилол	Красно-бурый	—	—	—
2,4,6-Тринитроэтилбензол	Красный	—	—	—
α-Динитронафталин	Синевато-красный	—	—	—
Тринитронафталин	Красно-коричневый	Красно-коричневый	Желто-красный	Желто-красный
Орто-нитрофенол	Желтоватый	—	—	—
Мета-нитрофенол	Красновато-желтый	—	—	—
Пара-нитрофенол	Светло-желтый	—	—	—
2,4-Динитрофенол	Желтоватый	—	—	—
Тринитрофенол	Оранжевый	—	—	—

Приложение 2

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТЕХНИЧЕСКОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Наименование показателей	Кислота		Купоросное масло				Олеум	
	камерная	башенная	башенная	контактная	нерегенерированной кислоты	регенерированной кислоты	для нитрации	для прочих целей
Содержание моногидрата в % не менее	65,0	75,0	90,5	92,5	91,0	75,0	—	—
Содержание свободного серного ангидрида в % не менее	—	—	—	—	—	—	20,0	18,5
Содержание прокаленного остатка в % не более	—	—	0,4	—	0,2	0,2	0,2	0,15
Содержание железа в % не более	—	—	—	—	—	—	0,04	—
Содержание нитросоединений в % не более	—	—	—	—	0,2	0,4	—	—
Содержание N_2O_3 не более %	0,01	0,03	0,07	—	0,01	0,05	—	—

Примечания. 1. В олеуме для нитрующих смесей, получаемом при вводе купоросного масла в контактные системы, допускается содержание:

серного ангидрида в % не менее	18,5
окислов азота в пересчете на N_2O_3 в % не более	0,05
мышьяка в % не более	0,03
прокаленного остатка в % не более	0,25
железа в % не более	0,04

2. В купоросном масле, получаемом при концентрации отработанной кислоты в трехкамерном концентраторе, допускается содержание:

моногидрата в % не менее	95
окислов азота в пересчете на N_2O_3 % не более	0,01
прокаленного остатка в % не более	0,20
нитропродуктов в % не более	0,20

Приложение 3

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТЕХНИЧЕСКОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Наименование показателей	Слабая азотная кислота		Крепкая азотная кислота		Кислотный меланж	
	сорт I	сорт II	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт
Содержание HNO_3 в % не менее	49	60	98	96	89,0	87,0
Содержание окислов азота (N_2O_3) в % не более	—	—	0,3	0,4	0,4	0,6
Содержание серной кислоты в % не более	—	—	Не более 0,1	0,2	Не менее 7,5	7,5
Содержание твердого остатка в % не более	0,07	0,05	0,05	0,07	0,12	0,15
Содержание воды не более	—	—	—	—	3,0	4,5

Приложение 4

ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ 2, 4-ДИНИТРОТОЛУОЛА С ПАРА-МОНОНИТРОТОЛУОЛОМ

Температура затвердевания °С	69,54	62,45	55,41	47,3	37,8	83,45	28,65	31,1	36,95	42,5	47,35	51,25
2, 4-Динитротолуол	100	90	80	70	60	55	50	40	30	20	10	0
Пара-мононитротолуол в %	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100

Приложение 5

РАСТВОРИМОСТЬ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА В 100 г СПИРТА в г

Температура °С	Изомеры тринитротолуола		
	α (2, 4, 6)-	γ (2, 4, 5)-	β (2, 3, 4)-
25	1,5	1,4	1,9
30	1,8	1,7	2,4
35	2,3	2,1	2,9
40	2,9	2,7	3,5
45	3,7	3,4	4,5
50	1,6	4,2	5,4
55	6,1	5,9	6,9
60	8,3	7,3	8,5
65	11,4	8,5	11,0
70	15,5	12,7	14,7

Приложение 6

РАСТВОРИМОСТЬ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА В 100 г СМЕСИ БЕНЗОЛА И СПИРТА ПРИ 25° в г

Отношение бензола к спирту / Изомер тринитротолуола	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 9
2, 4, 6-	20,4	8,7	5,3	2,5
2, 4, 5-	12,2	6,6	4,7	2,3
2, 3, 4-	9,5	6,4	4,7	2,9

Приложение 7

РАСТВОРИМОСТЬ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА В 100 г ТОЛУОЛА ПРИ 35° в г

Изомеры тринитротолуола	2, 4, 6-	2, 4, 5-	2, 3, 4-
Растворимость	67,0	23,2	13,7

Приложение 8

ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ 2, 4, 6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА С 2, 4-ДИНИТРОТОЛУОЛОМ

Содержание 2, 4, 6-тринитротолуола в сплаве с 2, 4-динитротолуолом %	Температура затвердевания °С	Содержание тринитротолуола в сплаве с 2, 4-динитротолуолом %	Температура затвердевания °С
100	80,35	55	50,49
90	74,40	40	50,35
—	—	30	55,65
70	61,50	20	61,00
60	54,30	10	65,70
—	—	0	69,54

Приложение 9

ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ ТЕХНИЧЕСКОГО ТРИНИТРОТОЛУОЛА С ДИНИТРОТОЛУОЛОМ

Содержание тринитротолуола в сплаве с динитротолуолом %	Температура затвердевания °С	Содержание тринитротолуола в сплаве с динитротолуолом %	Температура затвердевания °С	Содержание тринитротолуола в сплаве с динитротолуолом %	Температура затвердевания °С
0	56	41,0	36	68,8	58
2,7	55	44,4	37	70,0	59
5,9	54	45,9	38	71,2	60
9,0	53	47,1	39	72,5	61
10,9	52	48,2	40	73,8	62
12,9	51	49,4	41	75,0	63
14,9	50	50,5	42	76,5	64
16,9	49	51,6	43	78,0	65
19,0	48	52,7	44	78,5	66
21,1	47	53,7	45	81,3	67
22,8	46	54,8	46	83,1	68
24,4	45	55,9	47	85,0	69
25,9	44	57,1	48	87,0	70
27,3	43	58,3	49	89,0	71
28,6	42	59,4	50	90,7	72
29,8	41	50,5	51	92,1	73
31,2	40	61,7	52	93,6	74
32,5	39	62,8	53	95,0	75
33,9	38	63,9	54	96,8	76
35,0	37	65,0	55	98,6	77
36,3	36	66,2	56	100	78
37,5	35	67,3	57		

Приложение 10

ПЛОТНОСТИ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ТРИНИТРОТОЛУОЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура °С	Уд вес	Уд объем	Агрегатное состояние
25	1,6407	0,6095	Твердый
40	1,6369	0,6109	"
50	1,6318	0,6128	"
55	1,6305	0,6133	"
60	1,6299	0,6135	"
65	1,6274	0,6145	"
70	1,6242	0,6157	"
72	1,6151	0,6192	"
75	1,5671	0,6381	"
78	1,5149	0,6601	"
79,5	1,4982	0,6672	"
81	1,4638	0,6832	Жидкий
82	1,4631	0,6833	"
88	1,4584	0,6857	"
93	1,1516	0,6889	"

Приложение 11

УДЕЛЬНАЯ УПРУГОСТЬ ПАРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Температура в °С	85	100	190	245—250
Упругость паров в *мм* рт. ст.	0,053	0,106	2	50

Приложение 12

ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТРИНИТРОТОЛУОЛА С ТЕМПЕРАТУРОЙ

Температура в °С	0	20	50	80
Удельная теплоемкость в *кал/г* °С	0,309	0,328	0,353	0,374

Приложение 13

ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ 2, 4, 6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Время экспозиции ча	Температура затвердевания °С	Чувствительность к удару (p=10 *кг*, h=25 *см*) навески 0,03 *г* в % взрывов	Температура вспышки °С
0	80,1	10	295—298
65	79,3	6	295—298
165	78,7	20	293—295
300	78,3	21	293—295
450	76,7	32	285—290
512	76,4	30	280—285

Приложение 14

ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ТРОТИЛА С ГЕКСОГЕНОМ И АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРОЙ

Название ВВ	Температура заливки в °С	Плотность литого сплава в *г/мл*	Скорость детонации в *м/сек*	Бризантность по Касту в *мм*	Объем газов в *л/кг*	Теплота взрыва *ккал/кг*	Температура взрыва в °К	Фугасность в *мл*	Чувствительность к удару при p=10 *кг* в *см*
Тротил/гексоген									
90/10	82	1,62	7070	4,4	—	—	—	316	24
80/20	82	1,63	7210	4,5	—	—	—	320	12
70/30	82	1,61	7420	4,7	—	—	—	353	8
60/40	82	1,67	7510	4,9	—	—	—	357	10
50/50	—	1,70	7570	5,1	791	1180	3820	368	12
40/60	—	1,70	7670	5,2	830	1200	3910	388	8
Тротил/гексоген/алюминий									
70/15/15	85	1,72	6960	4,5	—	—	—	—	24
50/25/25	85	1,85	7680	4,9	—	—	—	397	24
50/20/30	85	1,80	7400	4,7	—	—	—	—	24
40/45/15	90	1,79	7500	5,3	—	—	—	478	24
Тротил/алюминий 90/10	85	1,65	6590	4,4	730	1195	3800	416	12

Приложение 15

ТЕМПЕРАТУРА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ МОНОНИТРОБЕНЗОЛА С ДИНИТРОБЕНЗОЛОМ

Состав в %		Температура затвердевания °С	Состав в %		Температура затвердевания °С
мононитробензола	динитробензола		мононитробензола	динитробензола	
0	100	80,8	2,50	97,50	78,40
0,25	99,75	80,5	2,75	97,25	78,20
0,50	99,50	80,2	3,00	97,00	77,90
0,75	99,25	79,95	3,50	96,50	77,40
1,00	99,00	79,7	4,00	96,00	76,90
1,25	98,75	79,45	4,50	95,50	76,45
1,50	98,50	79,25	5,00	95,00	76,00
1,75	98,25	79,00	5,50	97,30	75,60
2,00	98,00	78,80	6,00	94,00	75,20
2,25	97,75	78,60	8,00	92,00	73,60
			10,00	90,00	72,20

Приложение 16

ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА МОНОНИТРОБЕНЗОЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НЕМ ДИНИТРОБЕНЗОЛА (ПРИ 15°)

Уд. вес нитробензола при 15°	Динитробензол %	Уд. вес нитробензола при 15°	Динитробензол %	Уд. вес нитробензола при 15°	Динитробензол %
1,206	0,0	1,223	6,5	1,245	16
1,208	0,5	1,224	7,0	1,248	17
1,210	1,0	1,225	7,5	1,251	18
1,211	1,5	1,226	8,0	1,254	19
1,212	2,0	1,227	8,5	1,257	20
1,213	2,5	1,228	9,0	1,259	21
1,214	3,0	1,229	9,5	1,261	22
1,215	3,5	1,230	10,0	1,265	24
1,216	4,0	1,232	11,0	1,268	25
1,217	4,6	1,234	12	1,271	26
1,218	5,0	1,237	13	1,272	27
1,220	6,5	1,240	14	1,273	28
1,222	6,0	1,243	15	1,275	29
				1,280	30

РАСТВОРИМОСТЬ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОКСИЛОЛА И КСИЛИЛОВОГО МАСЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Растворитель	Изомеры тринитроксилола	Растворимость в % при различной температуре в °С														
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Бензол	мета-	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,7	2,1	2,5	3,0	3,6	4,4	5,1	5,9	—	—
	пара-	—	3,3	4,4	5,5	6,9	8,4	10,2	11,9	13,8	16,2	19,3	—	—	—	—
Толуол	мета-	0,6	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	3,7	4,5	5,4	6,5	7,7
	пара-	2,1	2,7	3,4	4,4	5,1	6,0	7,0	8,3	9,8	11,2	13,6	16,5	19,2	22,1	26,5
Ацетон	мета-	0,8	1,0	1,2	1,5	1,9	2,4	2,8	3,5	4,3	5,1	—	—	—	—	—
	пара-	6,2	7,2	8,8	10,4	12,1	14,4	16,8	19,3	21,9	24,5	—	—	—	—	—
Спирт 96%-ный	мета-	—	—	0,01	0,03	0,06	0,08	0,11	0,14	0,17	0,21	0,27	0,35	0,43	0,51	0,60
	пара-	0,13	0,16	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,4	1,7	2,1	2,7	3,2	3,7
	ксилиловое масло	—	—	8,9	10,8	12,8	15,3	18,5	22,2	27,5	43,6	51,6	—	—	—	—
Смесь 20% бензола и 80% автобензина	мета-	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,1	0,13	0,17	0,22	0,27	0,34	0,42	0,56	—	—
	пара-	0,11	0,14	0,17	0,22	0,28	0,36	0,45	0,57	0,8	1,0	1,2	1,3	1,4	—	—
	ксилиловое масло	—	—	—	6,7	7,5	8,7	10,1	11,9	14,1	16,0	18,5	21,3	25,5	31,1	—
Смесь 30% бензола и 70% автобензина	мета-	0,10	0,12	0,15	0,18	0,23	0,27	0,37	0,48	0,56	0,70	0,87	—	—	—	—
	пара-	—	0,22	0,32	0,41	0,53	0,69	0,90	1,08	1,33	1,58	2,0	—	—	—	—
	ксилиловое масло	—	11,7	13,5	15,4	17,5	19,9	22,1	26,1	30,0	34,8	40,3	46,2	52,5	—	—

Приложение 18

ТЕПЛОТА ГОРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ НАФТАЛИНА И ЕГО НИТРОПРОИЗВОДНЫХ

Вещество	Молекулярная теплота горения в *ккал*		Теплота образования *ккал/моль*
	при v=const	при p=const	
Нафталин	1230,33	1229,17	—11,6
1-Нитронафталин	1189,95	1190,09	— 7,3
1,5-Динитронафталин	1153,48	1152,61	— 3,6
1,8-Динитронафталин	1154,74	1153,87	— 4,8
1,3,8-Тринитронафталин	1119,75	1117,86	— 2,9
1,4,5-Тринитронафталин	1122,72	1120,83	— 5,8
1,3,6,8-Тетранитронафталин	—	—	— 1,6

Приложение 19

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ 1,5- И 1,8-ДИНИТРОНАФТАЛИНОВ

Состав в %		Точки плавления в °С	
1,5-динитронафталина	1,8-динитронафталина	начальная	конечная
100,0	0	215	215
90,9	9,1	195	206
78,9	21,1	183	200
66,7	33,3	183	193
50,0	50,0	183	185
33,3	66,7	148	155
22,1	77,9	145,5	145,5
90,1	90,9	149	161
0	100	170	171

Приложение 20

РАСТВОРИМОСТЬ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изомеры тринитротолуола	Растворитель	Температура раствора °С	Растворимость %
1, 3, 8-	Дихлорэтан	19	0,60
1, 2, 5-	»	19	3,72
1, 3, 8-	65% HNO_3	19	0,07
1, 2, 5-	65% HNO_3	19	0,25
1, 2, 5-	Хлороформ	19	2,01
1, 3, 8-	Ацетон	19	2,99

Продолжение

Изомеры тринитротолуола	Растворитель	Температура раствора °С	Растворимость %
1, 2, 5-	Ацетон	19	25,42
1, 3, 8-	Спирт 95°	19	0,02
1, 2, 5-	Спирт 95°	19	0,43
1, 4, 5-	Бензин	55	0,07
1, 2, 5-	Бензин	65	0,06
1, 3, 5-	Уксусная кислота	80	0,73
1, 4, 5-	То же	Температура кипения	Нерастворим
1, 2, 5-	Сероуглерод	То же	То же
1, 3, 8-	Сероуглерод	-	-
1, 3, 8-	Вода	-	-
1, 2, 5-	Вода	-	0,04

Приложение 21

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС СМЕСИ БЕНЗОЛА И ХЛОРБЕНЗОЛА ПРИ 15°

Состав в %		Уд. вес	Состав в %		Уд. вес	Состав в %		Уд. вес
бензола	хлорбензола		бензола	хлорбензола		бензола	хлорбензола	
0	100	1,1125	35	65	1,0206	70	30	0,9425
5	95	1,0988	40	60	1,0092	75	25	0,9321
10	90	1,0852	45	55	0,9979	80	20	0,9220
15	85	1,0718	50	50	0,9866	85	15	0,9124
20	80	1,0585	55	45	0,9755	90	10	0,9031
25	75	1,0454	60	40	0,9644	95	5	0,8939
30	70	1,0327	65	35	0,9534	100	0	0,8848

Приложение 22

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС СМЕСИ ХЛОРБЕНЗОЛА И ДИХЛОРБЕНЗОЛА ПРИ 15°

Состав в %		Уд. вес	Состав в %		Уд. вес	Состав в %		Уд. вес
хлорбензола	дихлорбензола		хлорбензола	дихлорбензола		хлорбензола	дихлорбензола	
100	0	1,1125	75	25	1,1544	50	50	1,1999
95	5	1,1207	70	30	1,1632	45	55	1,2093
90	10	1,1290	65	35	1,1722	40	60	2,1863
85	15	1,1374	60	40	1,1812	35	65	1,2283
80	20	1,1458	55	45	1,1906	30	70	1,2385

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ И СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ИСХОДНЫЕ И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОРОХОВ И ВВ)

Вещество	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (v=const)		Теплота образования		
			ккал/моль	ккал/кг	Q ккал/кг	q_v ккал/моль	q_p ккал/моль
Акардит 1, асимметричный (дифенилмочевина)	$C_{13}H_{12}ON_2$	212,24	1605,4	7 564	103,9	22,0	26,4
Акардит 2 (N-метил-NN′-дифенилмочевина)	$C_{14}H_{14}ON_2$	226,27	1771,4	7 829	77,3	17,5	22,4
Акардит 3 (N-этил-NN′-дифенилмочевина)	$C_{15}H_{16}ON_2$	240,29	1923	8 002	115,1	27,7	33,2
Анизол	C_7H_8O	108,13	904	8 360	224,2	24,2	26,8
Анилин	C_6H_7N	93,12	810	8 700	—104,3	—9,7	—7,4
Ацетон	C_3H_6O	58,08	427,2	7 355	989	57,4	59,4
Бензол	C_6H_6	78,11	780	9 982	—166,6	—13	—11,3
Глицерин	$C_3H_8O_3$	92,09	395,5	4 295	1700	156,6	159,8
Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	278,34	2055	7 383	689	191,9	199,5
Диметиланилин	$C_8H_{11}N$	121,18	1142,7	9 429,8	—158,52	—19,21	—15,73
2,4-Динитроанизол	$C_7H_6O_5N_2$	198,13	821,4	4 145,7	198,5	39,3	43,1
2,6-Динитроанизол	$C_7H_6O_5N_2$	198,13	820,7	4 142	202,2	40,0	43,8
2,4-Динитротолуол	$C_7H_6O_4N_2$	182,13	848,7	4 660	65,9	12,0	15,5
2,6-Динитротолуол	$C_7H_6O_4N_2$	182,13	854,4	4 691	34,8	6,3	9,8
Диоксан	$C_4H_8O_2$	88,10	561,2	6 370	964	84,9	87,8
Дифениламин (раствор)	$C_{12}H_{11}N$	169,22	1537	9 083	—291	—37,4	—32,9
Дифенилнитрозоамин	$C_{12}H_{10}ON_2$	198,22	1526	7 700	—304,7	—60,4	—56,6
Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	98,97	296,5	2 396	374,4	37,1	38,8
Диэтиленгликоль	$C_4H_{10}O_3$	106,18	568,2	5 354	1371	145,5	149,3
Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	222,23	1422	6 400	804	178,7	183,9
Камфора	$C_{10}H_{16}O$	152,23	1411	9 271	453	69	73,9
Мета-ксилол	C_8H_{10}	106,16	1087	10 239	25,4	2,8	5,7
Маннит	$C_6H_{14}O_6$	182,17	723	3 969	1722	313,7	319,5

Продолжение

Вещество	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (v = const)		Теплота образования		
			ккал/моль	ккал/кг	Q ккал/кг	q_v ккал/моль	q_p ккал/моль
Метиловый спирт	CH_4O	32,04	173,5	5415	1732	55,5	57
Триметилолметилметан (метриол)	$C_5H_{12}O_3$	120,15	650,6	5847	1438	172,8	177,2
Мочевина	CH_4ON_2	60,06	153,3	2530	1249	75,7	77 7
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,16	1232	9616	—172,1	—22,1	—19,8
2-Метил-2-нитропропандиол	$C_4H_9O_4N$	135,12	548	4057	974,7	131,7	135,8
Нитрат гуанидина	$CH_6O_3N_4$	122,09	209,5	1716	712,8	87,0	90,8
Нитрат мочевины	$CH_5O_4N_3$	123,07	131,9	1071,7	1063	130,9	134,4
Нитроаминогуанидин	$CH_5O_2N_5$	119,09	268	2250	—43,4	—5,2	—1 7
Нитрогуанидин	$CH_4O_2N_4$	104,07	210,6	2023	177,6	18,5	21,4
Нитроизобутилглицерин	$C_4H_9O_5N$	151,12	507,9	3361	1138	172	176,4
Нитрометан	CH_3O_2N	61,04	175,9	2881	318,3	19,4	21,1
Нитромочевина	$CH_3O_3N_3$	105,06	130,8	1245	613,7	64,5	67,1
2-Нитро-2-этилпропандиол	$C_5H_{11}O_4N$	149,15	703,7	4718	923,2	137,7	142,3
Пентаэритрит	$C_5H_{12}O_4$	136,15	661	4855	1573	214,1	218,7
Стеариновая кислота	$C_{18}H_{36}O_2$	284,47	2703	9503	718	204,2	215,2
Толуол	C_7H_8	92,13	932,8	10125	—50,0	—4,6	—2,3
Триэтиленгликоль	$C_6H_{14}O_4$	150,17	851	5667	1236	185,7	190,9
Уротропин	$C_6H_{12}N_4$	140,19	1004,6	7166	—252,5	—35,4	—30,8
Фенол	C_6H_6O	94,11	730,7	7764	382,7	36,0	33,0
Централит 1	$C_{17}H_{20}ON_2$	268,35	2254	8400	72,3	19,4	26,1
Централит 2	$C_{15}H_{16}ON_2$	240,29	1942	8081	36	8,7	14 2
Централит 3	$C_{16}H_{18}ON_2$	254,32	2094	8233	71,5	18,2	24 3
Эритрит	$C_4H_{10}O_4$	122,12	500,2	4096	1748	213,4	217,
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	62,07	285,2	4594	1698	105,4	107,7
Этиловый спирт	C_2H_6O	46,07	326,2	7081	1396	61,3	66,3
Этиловый эфир	$C_4H_{10}O$	74,12	650,5	8776	851	63,1	66,3
Триметилолэтилметан	$C_6H_{14}O_3$	134,17	863,5	6436	1294	173,2	178 1

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ И СГОРАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

ВВ	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (v=const)		Теплота образования		
			$q_{сг}$ ккал/моль	$Q_{сг}$ ккал/кг	Q_v ккал/кг	q_v ккал/моль	q_p ккал/моль
Динитроэтан	$C_2H_4O_4N_2$	120	284,6	2370	320,6	38,5	41,4
Гликольдинитрат	$C_2H_4O_4N_2$	152	268	1764	360,4	54,8	58,3
Этиленднитрогликоль	$C_2H_6O_4N_4$	150	370	2465	133	20	24
Этилендиаминдинитрат	$C_2H_{10}O_6N_4$	186	376	2020	803,6	149,6	155,4
Глицеринтринитрат	$C_3H_5O_9N_3$	227	368,6	1623	362,3	82,3	87,2
Циклотриметилентринитрозоамин	$C_3H_6O_3N_3$	174	557,3	3200	—417,4	—72,7	—68,3
Гексоген (циклотриметилентринитрозамин)	$C_3H_6O_6N_6$	222	507	2282	—100,4	—22,3	—17,1
Динитродиметилоксамид	$C_4H_6O_6N_4$	206	512	2485	322,2	66,4	71,1
Нитроизобутилглицеринтринитрат	$C_4H_6O_{11}N_4$	286	530	1856	167,8	48,0	54,1
Эритриттетранитрат	$C_4H_6O_{12}N_4$	302	467	1546	369,2	111,5	117,9
2-метил-2-нитропропандиол-динитрат	$C_4H_7O_8N_3$	225	529	2349	371,2	83,6	88,8
Диглнкольдинитрат	$C_4H_8O_7N_2$	196	549	2798	496,5	97,4	102,3
Дина	$C_4H_8O_8N_4$	240	578	2409	282,7	67,7	73,5
Тэн (пентаэритриттетранитрат)	$C_5H_8O_{12}N_4$	316	620	1962	379,5	120,0	127,0
Нитро-2-этилпропандиолдинитрат	$C_5H_9O_8N_3$	239	694	2900	336,1	80,4	86,2
Триметилолметил-метантринитрат	$C_5H_9O_9N_3$	255	674	2644	389,5	99,4	105,5
Тринитрохлорбензол	$C_6H_2O_6N_3Cl$	247,6	646	2609	—36,2	—9,2	—5,5
Тринитробензол	$C_6H_3O_6N_3$	213	660	3099	23,5	5,0	8,5
Пикриновая кислота	$C_6H_3O_7N_3$	229	618	2696	208,9	47,8	51,5
Тринитрорезорцин	$C_6H_3O_8N_3$	245	566	2310	401,8	99,2	103,3
Тетранитроанилин	$C_6H_3O_8N_5$	273	659	2411	25,4	6,9	11,5
Динитробензол	$C_6H_4O_4N_2$	168	696	4142	17,1	2,9	5,8
Тринитроанилин	$C_6H_4O_6N_4$	228	686	3008	57,5	13,1	17,2
Тринитрофенилгидразин	$C_6H_5O_6N_5$	243	747	3074	—59,7	—14,5	—9,9
Пикрат аммония	$C_6H_6O_7N_3$	246	679	2760	354,8	87,3	91,9
Нано	$C_6H_8O_{12}N_6$	356	715	2007	335,1	119,4	126,9

ВВ	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (v=const)		Теплота образования		
			$q_{сг}$ ккал/моль	$Q_{сг}$ ккал/кг	Q_p ккал/кг	q_p ккал/моль	q_p ккал/кг
Маннитгексанитрат	$C_6H_8O_{18}N_6$	452	684	1512	342,8	150,5	159,8
Триметилол-этанметантринитрат	$C_6H_{11}O_9N_3$	269	829	3031	394,3	106,1	112,8
Тротил	$C_7H_5O_6N_3$	227	817	3595	44,6	10,1	14,2
Тринитрокрезол	$C_7H_5O_7N_3$	243	772	3175	226,7	55,1	59,5
Тринитроанизол	$C_7H_5O_7N_3$	243	795	3269	132,0	32,1	36,5
Тетрил	$C_7H_5O_8N_5$	287	840	2926	—46,2	—13,3	—8,0
Тринитрофенилгликольнитрат	$C_8H_6O_{13}N_4$	318	894	2811	189,8	60,4	66,2
Ксилол	$C_8H_7O_6N_3$	241	971	4025	74,3	17,9	22,5
Тринитроэтилбензол	$C_8H_7O_6N_3$	241	977	4051	47,7	11,6	16,2
Тринитрофенетол	$C_8H_7O_7N_3$	257	946	3680	164,2	42,2	47,4
Тринитрофенилэтилнитроамин	$C_8H_7O_8N_5$	301	990	3289	—6,1	—1,9	3,9
Тринитромезитилен	$C_9H_9O_6N_3$	255	1126	4412	94,5	24,1	29,3
Тринитрофенилтриметилнитроамин	$C_9H_9O_{12}N_9$	435	1190	2734	—91,7	—39,9	—31,2
Тетранитронафталин	$C_{10}H_4O_8N_4$	308	1085	3522	—32,5	—10,0	—5,4
1,3,8-Тринитронафталин	$C_{10}H_5O_6N_3$	263	1121	4259	—44,7	—11,8	—7,7
1,4,5-Тринитронафталин		263	1124	4270	—55,5	—14,6	—10,1
1,5-Динитронафталин	$C_{10}H_6O_4N_2$	218	1154,7	5293	—54,6	—11,9	—8,4
1,8-Динитронафталин		218	1156,0	5299	—60,5	—13,2	—9,7
Дипентаэритритгексанитрат	$C_{10}H_{16}O_{19}N_6$	524	1276	2434	389,5	204,2	216,1
Гексил	$C_{12}H_5O_{12}N_7$	439	1315	2994	—41,2	—18,1	—11,1
Дитетрил	$C_{14}H_8O_{16}N_{10}$	572	1630	2849	—77,0	—44,1	—34,2

Приложение 25

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, А ТАКЖЕ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ИХ СИНТЕЗА

Числовые значения констант округлены и предназначены для использования при обычных технологических расчетах. Цифры в скобках указывают температуры, которым отвечают приводимые данные.

Название	Химическая формула	Молекулярный вес	Температура плавления в °С	Температура кипения при $p = 760$ мм в °С	Удельный вес или плотность	Теплоемкость при 25° ккал/кг °С
Бензол	C_6H_6	78,1	5,58	80,1	0,879	0,451
Толуол	$CH_3 \cdot C_6H_5$	92,1	—95,0	110,6	0,867	0,408
Орто-ксилол	$(CH_3)_2 \cdot C_6H_4$	106,1	—25	144	0,881	0,423
Мета-ксилол	$(CH_3)_2 \cdot C_6H_4$	106,1	—47,4	139,3	0,867	0,413
Пара-ксилол	$(CH_3)_2 \cdot C_6H_4$	106,1	—13,2	138,5	0,861	0,414
Этилбензол	$C_2H_5 \cdot C_6H_5$	106,1	—94,4	136,2	0,864	—
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,1	80,2	217,9 (возгоняется)	1,152	0,303
Дифенил	$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	154,2	69,5	254,9	0,992 (73)	0,306
Метиловый спирт	$OH \cdot CH_3$	32,0	—97,8	64,7	0,792	0,609
Этиловый спирт	$OH \cdot C_2H_5$	46,1	—112	78,4	0,789	0,579
Гликоль	$OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	62,0	—15,6	197,4	1,113 (10°)	—
Глицерин	$OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$	92,1	17,9	290	1,261	0,525
Фенол	$OH \cdot C_6H_5$	94,1	42,5	181,4	1,071	0,561
Хлорбензол	$Cl \cdot C_6H_5$	112,5	—45,2	132,1	1,107	0,311
Мочевина	$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	60,0	132,7	разлагается	1,335	0,371
Анилин	$NH_2 \cdot C_6H_5$	93,1	—6,2	184,4	1,022	0,512
Нитробензол	$NO_2 \cdot C_6H_5$	123,1	5,7	210,9	1,204	0,360 (0°)
Орто-динитробензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4$	168,1	116,5	319	1,59 (18°)	—
Мета-динитробензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4$	168,1	89,7	302	1,575	—
Пара-динитробензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4$	168,1	172,1	309	1,625	—
1, 3, 5-Тринитробензол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_3$	213,1	123,25	разлагается	1,688	—
Орто-нитротолуол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	137,1	—10,6 (α) —4,1 (β)	222	1,163 (20°)	—
Мета-нитротолуол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	137,1	15,5	231	1,160 (18°)	—
Пара-нитротолуол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	137,1	51,9	237,7	1,139 (55°)	—
2,4-Динитротолуол	$(NO_2)_2\ C_6H_3 \cdot CH_3$	182,1	69,95	кипит с разложением при 300°	1,32 (71°)	0,33
2,6-Динитротолуол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	182,1	65,1		1,28 (111°)	—
3,4-Динитротолуол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	182,1	58,5		1,259 (111°)	—
2,3-Динитротолуол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	182,1	59,23		1,263 (111°)	—
3,6(2,5)-Динитротолуол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	182,1	59,5		1,282 (111°)	—

Продолжение

Название	Химическая формула	Молекулярный вес	Температура плавления в °С	Температура кипения при $p = 760$ мм в °С	Удельный вес или плотность	Теплоемкость при 25° ккал/кг °С
3,5-Динитротолуол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	182,1	92,1	кипит с разложением при 300°	1,277 (111°)	—
2,4,6-Тринитротолуол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$	227,1	80,85	взрывается при 280°	1,663 1,467 (82°)	0,2[illegible]
2,4,5 (3,4,6)-Тринитротолуол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$	227,1	102,3	взрывается при 290°	1,620	—
2,3,4-Тринитротолуол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$	227,1	110,3	—	1,620	—
2,3,6-Тринитротолуол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$	227,1	109,8	—	1,620	—
2,3,5-Тринитротолуол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$	227,1	92,5	—	1,620	—
3,4,5-Тринитротолуол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$	227,1	132,0	разлагается при 313°	1,620	—
2-Нитро-*м*-ксилол	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	151,1	13	225	1,112 (16°)	—
4-Нитро-*м*-ксилол	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	151,1	2	244	1,135 (15°)	—
5-Нитро-*м*-ксилол	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	151,1	74	273	—	—
2-Нитро-*п*-ксилол	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	151,1	—	239	1,132	—
3-Нитро-*о*-ксилол	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	151,1	15	240	—	—
4-Нитро-*о*-ксилол	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	151,1	30	259	—	—
Орто-нитроэтилбензол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$	151,1	—23	223	1,126	—
Пара-нитроэтилбензол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$	151,1	—32	245	1,124	—
Мета-нитроэтилбензол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$	151,1	—37	216	—	—
2,4-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	83—4	—	—	—
2,5-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	101	—	—	—
4,6-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	93	—	—	—
4,5-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	132	—	—	—
2,6-Динитро-*п*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	123,5	—	—	—
2,3-Динитро-*п*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	93	—	—	—
2,5-Динитро-*п*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	148	—	—	—
3,4-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	82	взрывается при 13°	—	—

Название	Химическая формула	Молекулярный вес	Температура плавления °С	Температура кипения при $p = 760$ мм в °С	Удельный вес или плотность	Теплоемкость при 25° ккал/кг °С
3,6-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	56	—	—	—
3,5(3,4)-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	75	взрывается при 438°	—	—
4,5-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$	196,1	115,6	—	—	—
2,4-Динитроэтилбензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_2H_5$	196,1	4	—	—	—
2,4,6-Тринитро-*м*-кислол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot (CH_3)_2$	241,1	182	—	1,604 (18°)	—
2,4,5-Тринитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot (CH_3)_2$	241,1	90	—	—	—
4,5,6-Тринитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot (CH_3)_2$	241,1	125	—	1,494	—
2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot (CH_3)_2$	241,1	137	взрывается при 463°	1,159	—
3,4,6-Тринитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot (CH_3)_2$	241,1	115	—	—	—
3,4,5-Тринитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot (CH_3)_2$	241,1	72	—	—	—
2,4,5-Тринитроэтилбензол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot C_2H_5$	241,1	37	—	—	—
α-Нитронафталин	$NO_2 \cdot C_{10}H_7$	173,1	60	304	1,223 (61°)	—
1,5-Динитронафталин	$(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_6$	218,1	216	возгоняется	—	—
1,8-Динитронафталин	$(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_6$	218,1	173,5	разлагается	—	—
1,3-Динитронафталин	$(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_6$	218,1	144	возгоняется	—	—
1,3,8-Тринитронафталин	$(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_5$	263,1	218	—	—	—
1,4,5-Тринитронафталин	$(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_5$	263,1	148	—	—	—
1,2,5-Тринитронафталин	$(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_5$	263,1	112	—	—	—
1,3,6,8-Тетранитронафталин	$(NO_2)_4 \cdot C_{10}H_4$	308,1	202	—	—	—
1,2,5,8-Тетранитронафталин	$(NO_2)_4 \cdot C_{10}H_4$	308,1	270°	разлагается не плавясь		
1,3,5,8-Тетранитронафталин	$(NO_2)_4 \cdot C_{10}H_4$	308,1	194	—	—	—
1,4,5,8-Тетранитронафталин	$(NO_2)_4 \cdot C_{10}H_4$	308,1	300°	разлагается не плавясь		
Орто-нитрохлорбензол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	157,5	32,5	245	—	—

Продолжение

Название	Химическая формула	Молекулярный вес	Температура плавления в °С	Температура кипения при $p = 760$ мм в °С	Удельный вес или плотность	Теплоемкость при 5° ккал/кг °С
Мета-нитрохлорбензол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	157,5	46,0	235	—	—
Пара-нитрохлорбензол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	157,5	83,0	242	—	—
2,4-Динитрохлорбензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	202,5	53,4	—	—	—
2,6-Динитрохлорбензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	202,5	43,2	—	—	—
3,5-Динитрохлорбензол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	202,5	27,0	—	—	—
Орто-нитрофенол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	139,1	45	214,5	1,295 (45°)	—
Мета-нитрофенол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	139,1	96	194 (70 мм)	1,485	—
Пара-нитрофенол	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	139,1	113,4	возгоняется	1,48	—
2,4-Динитрофенол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH$	184,1	112,5	возгоняется	1,683	—
2,6-Динитрофенол	$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH$	184,1	62,5	—	—	—
2,4,6-Тринитрофенол	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot OH$	229	122,5	—	1,763	0,23 (0°)
Тетрил	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NCH_3 \cdot NO_2$	282	129,4	—	1,73	0,217
Пикрат аммония	$(NO_2)_3 C_6H_2 \cdot ONH_4$	232	265—270	—	1,717	—
Гексил	$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$	439	243—244	—	1,653	—
Гексоген	$(CH_2 \cdot N \cdot NO_2)_3$	222	204,1	—	1,816	0,30
Октоген	$(CH_2 \cdot N \cdot NO_2)_4$	296	276—277	—	1,87	—
Нитрогликоль	$NO_2O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$	152,0	—22,8	—	1,479	—
Нитроглицерин	$NO_2O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (ONO_2) \cdot CH_2ONO_2$	227,1	13,2 (2,0)	взрывается при 270°	1,596	—
Диэтиленгликольдинитрат	$NO_2OCH_2 \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdot CH_2ONO_2$	196	2 (—10,9)	—	1,385	—
Тэн	$C(CH_2ONO_2)_4$	316	141,3	—	1,77	0,4
Дипентаэритритгексанитрат	$(CH_2ONO_2)_3C \cdot CH_2 \cdot OCH_2 \cdot C(CH_2ONO_2)_3$	512	73,6	—	1,630 (15°)	—

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

ВВ	Температура плавления в °С	Температура вспышки в °С	Теплота взрыва *ккал/кг*	Плотность *г/см³*	Скорость детонации в *м/сек*	Работоспособность по Трауцлю в *мл*
Тротил	82	290	1000	1,6	7000	285
Тринитрофенол	122,5	310	1050	1,6	7200	310
Тетрил	131	190	1100	1,6	7500	340
Тэн	141	215	1400	1,7	8350	490
Гексоген	204	230	1300	1,7	8400	470

ЛИТЕРАТУРА

К главам первой — четвертой

1. C. Hale, Army Ordnance 28, N 149, 237—10 (1945); 30, N 155, 218—219 (1946); W. Dutton, A. 49, N 7, 13178 (1950).
2. O. Fischer, E. Hepp, Chem. Ber., 26, 2231 (1893); В. О. Лукашевич, „Успехи химии", 17, 6, 692—709 (1948).
3. A. Hantzsch, Kissel, Chem. Ber., 32, 3137 (1899).
4. J. Meisenheimer, Ann. Chem., 323, 205 (1902).
5. A. Hantzsch, Chem. Ber., 42, 2119 (1909).
6. И. В. Стефанович, Металлические производные ароматических полиционо соединений, Л.—М., ВТА, 1928.
7. M. Copisarow, Chem. News, 112, 283 (1915).
8. A. Korczynski, C., II, 2009—10 (1908); II, 805—07 (1909). Вестн. Краковской Акад. Наук, 633—44 (1908); 610—27 (1909).
9. J. B. Ainsocugh, E. F. Coldin, J. Chem. Soc., 2 [illegible]—49 (1956).
10. G. Schultz, K. Ganguli, Chem. Ber., 58, 7[illegible]2—7[illegible]8 (19[illegible]); Н. Н. Ворожцов, В. В. Козлов, Ж. общ. химии, 10, 929 (1938).
11. Н. Н. Ворожцов, А. А. Грибов, Ж., 2, 929 (19[illegible]); Н. Н. Ворожцов, В. В. Козлов, Ж. 2, [illegible]3 (1932); Ж. общ. химии, 7, 1616 (1937).
12. A. Veen, P. E. Verkade, B. M. Wepster, Recueil trav. chim., 76, N 9110, 801—809 (1957).
13. E. Leclere, F. Devlaminck, Bull. Centr. Belge etude et doclaux, N [illegible]4, 246—252 (1951); A., 46, 21, 10507 ([illegible]952); L. Mayo[illegible], J. Pacser[illegible], V. Falás Népegeszségügu, 33, N 1, 22—29 ([illegible]53); R. Charry, Mém. poudres, 37, 351—363 (1955); A., 50, N 22, 17451 (1956).
14. H. H. Hodgson, F. Heyworth, E. R. Ward, Soc. Dyers Colourists, 66, 229—31 (1950).
15. R. J. Thomas, W. F. Anzilotti, G. F. Hennion Ind Engng. Chem. 32, 408 (1940); J. P. Kispersky, K. Klager, J. Amer. Chem. Soc., 77, N 20, 5433—53 (1955); Амер. пат. 2311212, A., 37, 5077 (1943).
16. W. Crater, Ind. Engng. Chem., 40, N 9, 1627—35 (1948).
17. A. P. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 80, N 20, 5329—32, 5332—33 (1958).
18. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, 1956, стр. 417—461.
19. G. Hetherington, P. Robinson, J. Chem. Soc., 3512—14 (1954), E. R. Ward, Chem. Ind., 12, 195 (1956).
20. А. В. Степанов, Ж. 50 309 (1918).
21. С. Н. Ушаков, Е. Н. Фрейдберг, ОХН. Изв. АН СССР, 268 (1950).
22. В. Г. Георгиевский, Труды Всесоюзной Пром. Акад. им. Сталина, № 2, 27 (1940); Хим реф. журн. 4, № 6, 111 (1941).
23. R. Benkeser, P. Brumfield, J. Amer. Chem. Soc., 73, N 10, 4770 (1951).
24. J. H. Ross, R. W. Schiessler, Ind. Engng Chem., 40, 1627 (1948).
25. G. Olan, S. Kuhn, A. Mlinko, J. Chem. Soc., 4257—62 (1956).
26. C. Price, C. Sears, J. Amer. Chem. Soc. 75, N 13, 3276—77 (1953).
27. М. И. Коновалов, Ж., 37, 537 (1905); С., II, 818 (1905), М. И. Коновалов, Ж., 25 389, 472 (1893); С., II, 472, 1033 (1893); П. П. Шорыгин, А. М. Соколова, Ж., 62, 673 (1930).
28. J. Chedin, S. Feneant, C. r. Acad. sci. 229, 115 (1949).
29. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 24, № 1, 78—81 (1954).
30. A. Pictet, P. Geneguand, Chem. Ber., 36, 2225 (1903).
31. F. H. Chohen, J. P. Wibaut, Recueil trav. chim., 54, 409 (1935).
32. Герм. пат. 224057; С., II, 513 (1910).

33. A. Pictet, P. Geneguand, Chem. Ber., 35, 2526 (1902); H. Hodgson, Elliot, J. Chem. Soc., 1151 (1936); C. I, 862 (1937).
34. E. I. Bourne, M. Stacey, I. Tatlow, I. Tadder, J. Chem. Soc., 16[illegible]—95. (1952).
35. Р. А. Славинская, Ж. общ. химии, 27, № 5, 1160—1167 (1957).
36. C. F. Butler, Chem. Ber., 39, 3806 (1906).
37. F. Francis, Chem. Ber., 39, 3800 (1906).
38. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, книга I, М., Госхимиздат, 1949, стр. 293.
39. R. Willstatter, H. Kubli, Chem. Ber., 42, 4152, 4153 (1909).
40. A. Pictet, E. Khotinsky, Chem. Ber., 40, 1163 (1907).
41. C. K. Ingold, E. Smith, J. Chem. Soc., 905 (1938); C., II, 2212 (1938).
42. T. Sandmeyer, Chem Ber., 20, 1494 (1887); Chem. Ber., 33, 2541 (1900).
43. H. King, J. Chem. Soc., 119, 2105 (1921); C., I, 953 (1922).
44. A. Riche, J. Amer. Chem. Soc., 42, 2665 (1920); C., I, 531 (1921).
45. N. Leonard, Pollard, Амер. пат. 2048168; C., 1, 1190 (1937).
46. R. Datta, P. Varma, J. Amer. Chem Soc., 41, 2930 (1919); C., I, 828 (1920).
47. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, книга I, М., Госхимиздат, 1949, стр. 327—332.
48. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, 1956, стр. 334—414.
49. H. Wieland, Chem. Ber., 54, 1776 (1921).
50. А. В. Топчиев, В. П. Алания, Докл. АН СССР, 67, 297 (1949).
51. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 22, № 8, 1329—1333 (1952).
52. П. П. Шорыгин, А. В. Топчиев, Ж. общ химии, 5, 549 (1935); 7, 193, (1937); 8, 981 (1938).
53. М. И. Богданов, Анилинокрасочная промышленность, 4, 133 (1933).
54. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, Ж. общ. химии, 6, 1009 (1936), А. И. Титов, Ж. общ. химии, 7, 591, 667 (1937).
55. L. A. Pinck, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2536 (1927).
56. H. T. Bachman, J. Amer. Chem. Soc., 79, N 6, 4370—73 (1957).
57. M. Battegay, Bull., 43, 109 (1928).
58. D. J. Miller, J. Chem. Soc., 2600—2606 (1950).
59. S. Velbel, Chem. Ber., 63, 1577 (1930).
60. H. Hodgson, A. Kershaw, J. Chem. Soc., 277 (1930); C., I, 3032 (1930).
61. М. И. Коновалов, Ж., 33, 393 (1901).
62. R. McKee, R. H. Wilhelm, Ind. Engng Chem. 28, 662 (1936).
63. H. Holdermann, Chem. Ber., 39, 1250 (1906).
64. R. Wolffenstein, O. Boters, Chem 46, 586 (1913); C., I, 1106 (1913).
65. F. Blechta, K. Patek, Z. Schiess und Sprengstoff, 22, 314 (1927).
66. W. Enz, K. Pfister, Helv. Chim. acta, 13, 194 (1930); R. McKee, Soc. Ind., 46, 261 (1917); C., II, 910 (1927).
67. R. Wolffenstein, W. Paar, Chem. Ber., 46, 589 (1913).
68. П. И. Петрович, Ж. прикл. химии, 32, № 7, 2387—2389 (1959)
69. R. Wolffenstein, W. Paar, Chem. Ber., 46, 589 (1913); T. Davis, D. Worrall, N. Drake, R. Helmkamp, A. Young, J. Amer. Chem. Soc., 43 594 (1921).
70. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, Ж. общ. химии, 17, 829 (1947); 27, № 11, 2040—44 (1954).
71. А. И. Титов, Н. Г. Лаптев, Ж. общ. химии, 18, 741 (1948) 19, 257 (1949); Петрович П. И., Ж. прикл. химии, 32, № 2, 353—357 (1959).
72. W. E. Bachman, J. M. Chemerda, N. C. Deno, E. C. Horning, J. Organ. Chem., 13, 390 (1948).
73. M. Kermack, M. Baizer, G. Handrick, L. Kissinger, E. Sprecht, J. Amer. Chem. Soc., 69, 785 (1947).
74. F. H. Westheimer, E. Segel, R. Schramm, J. Amer. Chem. Soc., 69, 773 (1947).
75. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, Ж. общ. химии, 27, № 11, 2040—44 (1954).
76. J. R. Mares, Амер. пат 2370558 (1945); A., 39, 3799 (1945); J. B. Castner, Амер. пат. 2256990 (1941); A., 36, 96 (1942); V. R. Kokatnur, Амер. пат. 2435314 (1948); A., 42, 2988 (1948); V. R. Kokatnur, Амер. пат. 2435544 (1948); A., 42, 5050 (1948); D. F. Othmer, J. J. Jacobs, J. F. Levy, Ind. Engng Chem., 34, 286—91 (1942); D. F. Othmer, H. L. Kleinhaus, Ind. Engng Chem., 36, 447 (1944).
77. G. Bryant, W. Bachman, L. M. Addison, J. Hewett, J. Organ. Chem., 17, 906—954 (1952).
78. H. Wieland, D. Sakellarions, Chem, Ber., 53, 201 (1920); H. Wieland, F. Rahn, Chem. Ber., 54, 1771 (1921).
79. С. С. Наметкин, А. С. Забродина, Ж., 57, 87 (1925).

80. Б. В. Тронов, Изв. Томск. Техн. ин-та, 45, 11 (1925).
81. A. Michael, G. Carlooson, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1268 (1935).
82. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 11, 1125 (1941).
83. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 17, 382 (1947).
84. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, 1956, стр. 215—312, 417—460.
85. O. Redlich, Chem. Rev., 39, 346 (1946).
86. R. N. Jonnes, G. D. Thorn, M. Lyne, E. J. Taylor, Nature, 159, 163 (1947); R. Jonnes, G. Thorn, Canad. J. Reccarch, 26 Ser. B., 580 (1948).
87. E. S. Halberstadt, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Nature, 153, 514 (1946).
88. C. K. Ingold, R. J. Gillespie, E. Hughes, D. J. Millen, R. Reed, Nature, 163, 599 (1949); C. K. Ingold, D. J. Millen, J. Chem. Soc. 2612 (1950).
89. W. J. Dunning, C. W. Nutt, Trans. Faraday Soc., 47, 15 (1951); O. Redlich, Chem. Rev., 39, 346 (1946).
90. G. C. Hood, O. Redlich, C. A. Reilly, J. Chem Phys., 22, 2067 (1954)
91. О. М. Клинова, И. И. Заславский, Л. В. Гуськова, Ж. общ. химии 22, 752 (1952).
92. W. J. Dunning, C. W. Nutt, Trans. Faraday Soc., 47, 15 (1951).
93. R. J. Gillespie, E. D. Hughes, C. K. Ingold J. Chem Soc., 2473 2493, 2504, 2516, 2532, 2537, 2542, 2552 (1950).
94. E. S. Halberstadt, E. D. Hughes, C. K. Ingold J. Chem. Soc. 2441 (1950).
95. D. J. Millen, J. Chem. Soc., 2580, 2600 (1950); C. K. Ingold, D. J. Millen, J. Chem. Soc., 2606, 2612 (1950).
96. М. И. Усанович, Ж. общ. химии, 10, 219 (1940); М. И. Усанович, Ш. Абидов, Ж. общ. химии, 10, 1223 (1940); М. И. Усанович И. Глухов Ж. общ. химии, 10, 227 (1940).
97. A. Hantzsch, Chem. Ber., 61, 1328 (1928).
98. А. И. Титов, Успехи химии, 27, 845—890 (1958).
99. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. I. Reed, J. Chem. Soc. 2400—40 (1950), E. Samuelsen, Explosivstoffe, 7, N 7, 137—140 (1959).
100. C. K. Ingold, D. Millen, J. Chem. Soc., 2612 (1950).
101. D. R. Goddart, E. D. Hughes, C. K Ingold, Nature 158, 480 (1946); J. Chem. Soc., 2559 (1950).
102. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 18, 190 (1948).
103. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 19, 517 (1949); А. И. Титов В. В. Смирнов, Докл. АН СССР, 83, 243 (1952).
104. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 22, 1329 (1952).
105. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, Ж. общ. химии, 22, 1335 (1952).
106. А. И. Титов, Н. Г. Лаптев, Докл. АН СССР, 66, 1101 (1949)
107. C. A. Bunton, E. D. Hughes, C. K. Ingold, D. Jacobs, M. Jones, G. Minkoff, R. Reed, J. Chem. Soc., 2628—56 (1950).
108. E. L. Blackwell, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 28—38 (1952).
109. B. Ellem, I. Blacxall, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc 28—32 (1952).
110. C. A. Bunton, F. A. Halevi, D. R. Llewellyn, J. Chem. Soc., 4913—16 (1952); 2653 (1953).
111. C. A. Bunton, F. A. Halevi, J. Chem. Soc., 4917—24 (1952).
112. D. F. Othmer, J. Jacobs, Jr. Leig, Ind. Engng. Chem., 34, 785 (1942); D. F. Othmer, H. L. Kleinhans, Ind. Engng. Chem., 36, 417 (1944); A., 42, 2[illegible] (1948).
113. J. J. Ballon, E. F. Michell, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3230 (1941); 65, 2426 (1943).
114. G. A. Benford, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 929 (1938).
115. F. Arnall, J. Chem. Soc., 125, 811 (1924).
116. Б. В. Тронов, Г. Х. Камай, А. Г. Коваленко Ж., 60, 1013 (1928).
117. В. В. Марковников, Ж., 31, 48 (1899).
118. A. Pictet, E. Khotinsky, Chem. Ber., 40, 1163 (1907).
119. H. H. Hodson, E. W. Smith, C., II, 2668 (1935).
120. А. С. Наумова, Ж. общ. химии, 19, 1228 (1949).
121. P. M. Heertjes, L. I. Revalller, Research, 3, 286—8 (1950); A. Swinarski, W. Demblinski, Roczn. Chem., 30, N 3, 709 (1956); L. I. Revalller, 27e Congress Internat. Chem. Ind. (Bruxelles), II, 564—568 (1954).
122. Н. С. Спасокукоцкий, «Успехи химии», 17, 55 (1948).
123. P. M. Heertles, L. I. Revalller, Research, 3, 286 (1950).
124. A. A. Woolf, H. J. Emeléus, J. Chem. Soc., 1050 (1951).

125. А. В. Сапожников, Ж., 35, 1093 (1903); 36, 518 (1904) 37, 374 (1905); T. R. Bump, W. L. Sibbitt, Ind. Engng. Chem., 47, N 8, 1665—70 (1955); F. Krejel, Chem. Ind., 43, 1420—21 (1957).
126. А. В. Сапожников, Ж., 38, 1192 (1906); 41, 1712 (1909).
127. А. Г. Горст, Химия и технология нитро соединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 78—79, 84—86,
128. W. K. Lewis, T. S. Suen, Ind. Engng Chem., 30, 1095—1110 (1940); Е. Ю. Орлова, Тезисы докладов на юбилейной научно-технич конференции МХТИ, 1945; E. Samuelsen, Explosivstoffe, 7, N 7, 137—140 (1959).
129. E. Farmer, Soc. Ind., 50, 75 (1931).
130. A. Klemenc, R. Sholler, Z. anorgan. und allgem. Chem., 141, 273 (1924).
131. K. Lauer, R. Oda, J. prakt. Chem., 144, 176 (1935); 146, 61 (1936); 148, 287 (1937); K. Lauer, R. Oda, K. Tanuna A., 32, 6137 (1938); R. Oda, U. Ueda, A., 36, 4814 (1943).
132. T. G. Bonner, G. Williams, Chimie et Industrie, 39, 820 (1951).
133. J. C. Brand, J. Chem. Soc., 880 (1946).
134. R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold, E. R. A. Peeling, J. Chem. Soc., 2504 (1950).
135. R. J. Gillespie, J. Graham, J. Chem. Soc., 2532 (1950).
136. G. M. Bennett, J. Brand, G. Williams, J. Chem. Soc., 875 (1946).
137. G. M. Bennett, J. Brand, G. Williams, J. Chem. Soc., 869, 875 (1946).
138. J. Chedin, C. r. Acad. sci., 200, 1397 (1935); 202, 1003 (1936); 203, 1510 (1936).
139. C. K. Ingol, D. J. Millen, H. G. Polle, J. Chem. Soc., 2576 (1950).
140. S. Feneant, J. Chedin, C. r. Acad. sci., 243, N 1, 41—44 (1956).
141. J. Chedin, S. Feneant, R. Leclerc, A., 41, 7218 (1947); S. Feneant, J. Chedin, C. r. Acad. sci., 224, 1003 (1947); A., 43, 4938 (1949); J. Chedin, S. Feneant, G. Watell, A., 44, 3343 (1950).
142. T. G. Bonner, M. E. James, A. M. Lowen, G. Williams, Nature, 163, 955 (1949).
143. G. Williams, A. M. Lowen, J. Chem. Soc., 3312 (1950); 3274 (1952).
144. G. M. Bennett, J. C. D. Brand, D. M. James, T. G. Saunders, G. Williams, J. Chem. Soc., 474, 1185 (1947).
145. F. H. Westheimer, M. S. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1871 (1946).
146. W. R. Ir. Tomlinson, J. K. and P. R. Groggins, Chem. Engng., 57, N 12, 131—133 (1950).
147. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 18, 733 (1948).
148. R. J. Gillespie, D. G. Norton, J. Chem. Soc., 971 (1953)
149. M. A. Lowen, M. A. Murray, G. Williams, J. Chem. Soc. 3318 (1959).
150. L. Melander, Nature, 163, 599 (1949); Acta Chem. scand., 3, 95 (1949). Arkiv. Kemi., 2, 211 (1951); U. Berglund—Larsson, L. Melander, Arkiv Kemi, 6, 219 (1953).
151. T. G. Bonner, F. Bowyer, G. Williams, J. Chem. Soc., 2650 (1953); 2358 (1955).
152. W. M. Lauer, W. E. Noland, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3689 (1953).
153. H. Zollinger, Experentia, 12, 165—175 (1956).
154. G. M. Bennett, Chimie et Industrie, 15, 235 (1949).
155. C. K. Ingold, A. Laproth, E. Rohstein, J. Chem. Soc., 1959, (1931).
156. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. I. Reed, J. Chem. Soc., 2400 (1950).
157. T. G. Bonner, F. Bowyer G. Williams, J. Chem. Soc., 3274 (1952);
158. H. Martinsen, Z. phys. Chem., 50, 385 (1905); 59, 605 (1907).
159. R. Lantz, Bull., 6, 280 (1939).
160. M. Dewar, T. Mole, E. Warford, J. Chem. Soc., 3570—86 (1956).
161. R. J. Gillespie, J. Chem. Soc., 2173—2288 (1950); 315—31 (1953); Quart. Rev., 9, 115 (1955).
162. G. S. Hammond, F. Y. Modic, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1385 (1953).
163. R. J. Gillespie, E. A. Leister, Quart. Rev., 8, N 1, 40—66 (1954); R. J. Gillespie, C. Solomons, J. Chem. Soc., 1796—811 (1957); R. J. Gillespie, E. A. Robinson, J. Chem. Soc., 4233—34 (1957).
164. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей М., Госхимиздат, 1955, стр. 131—132; 36—37.
165. Н. А. Меншуткин, Ж., 22, 203, 404 (1890).
166. K. L. Nelson, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5605 (1951).
167. H. C. Brown, W. H. Bonner, J. Amer. Chem. Soc., 76, 605 (1954).
168. C. K. Ingold, F. R. Shaw, J. Chem. Soc., 2918 (1927); C., I, 1170 (1928); J. Chem. Soc., 575 (1945); М. И. Кабачник, Успехи химии, 17, 96 (1948).
169. Б. В. Тронов, Г. Я. Бер, Ж., 62, 2357 (1930); J. D. Roberts, J. K. Sanford, F. L. J. Sixma, H. Cerfontain, R. Zagt, J. Amer. Chem. Soc., 76, N 18, 4525—34 (1954).

170. F. J. Modic, Iowa State Coll, J. Sci., 27, N 2, 210—211 (1953); А. А. Чуксанова, Е. В. Соколова, Ж. прикл. химии, 18, 55 (1945).
171. А. В. Топчиев, В. П. Алания, Г. С. Шнейдер, Докл. АН СССР, 95, 89 (1954).
172. T. Urbanski, C. r. Acad. sci., 206, 1122 (1938); C., I, 640 (1938).
173. T. Urbanski, Giedroyc, Roczn. chem., 18, 125 (1938); C., II, 376 (1939).
174. G. S. Hammond, F. J. Modic, R. M. Hedges, J. Amer. Chem. Soc., 75, N 6, 1388—92 (1953).
175. A. H. Hollemann J. Chem. Soc., 17 (1909), Chem. Rev., I, 187 (1924).
176. P. De Beule. La Fabrication du trinitrotoluene. Publications du Centre de Recherches Scientifiques e techniques pour l'industrie des Produits Explosifs (1944).
177. H. C. Brown, K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6292 (1953).
178. H. E. Fierz—David, R. Sponagl, Helv. chem. acta, 26, 98 (1943).
179. G. M. Bennett, P. V. Youle, J. Chem. Soc., 1816—1818 (1938); G. M. Bennett, J. F. Grove, J. Chem. Soc., 378 (1945).
180. C. A. Bunton, E. D. Hughes, C. R. Ingold, D. I. H. Jacobs, M. H. Jones, G. J. Minkoff, R. J. Reed, J. Chem. Soc., 2628 (1939); J. Glazer, E. D. Hughes C. K. Ingold, A. T. James, G. T. Jones, E. Roberts, J. Chem. Soc., 2657 (1950).
181. R. Wegscheider, C., II, 185 (1933).
182. Е. Ю. Орлова, С. С. Романова, Ж. прикл. химии 10, 1491—1497 (1958).
183. T. Urbanski, Chemia i technologia materialov wybuchowych, t. II, Warszawa (1954).
184. F. H. Slade, Chem. prod., 20, N 8, 317—319 (1957); 20, N 10, 403—412 (1957).
185. H. McCormack, Ind. Engng Chem., 29, 1333 (1937).
186. Process control and Automation., 3, N 8, 275—77 (1956).

К главе пятой

1. J. Wilbrand, Liebigs Ann., 128, 178 (1863).
2. M. Milone, A. Massu, Chim Ital., 70, 196—201 (1940).
3. J. Timmermans, F. Martin, J. Chem. Phys., 23, 22 (1926).
4. W. Glowacki, Blast Furnace Steel Plant., 31, 633—64, 771—75 (1943); A., 37, 5947 (1943).
5. G. Desselnge, V. Gladel, A. Guillemin, V. Sousselier, Bull., 17, 11/12, 3597 (1956).
6. Pelletier u. Walter, Ann., 28, 293 (1838).
7. S. Claire—Deville, Ann. chem. phys., 3, 178 (1841).
8. P. de Beule, Bull Soc. chim. Belgrade, 42, 27 (1933).
9. E. Nolting, S. Forel, Chem. Ber., 18, 2668 (1885).
10. A. Hollemann, Chem. Rev., 1, 187 (1925); J. Vanden Arend, Research, 28, 408 (1909).
11. W. H. Gibson, R. Duckhan, R. Fairbairn, J. Chem. Soc., 121, 170, (1922); C., 1, 1173 (1922).
12. W. W. Jones, M. Russel, J. Chem. Soc., 921 (1947).
13. М. А. Портнов, Б. И. Тошилов, Ж. аналит. химии, 12, № 3 402—405 (1957).
14. R. C. Cass, H. Spedding, H. Spingall, J. Chem. Soc., 3351—66 (1957).
15. J. Brady Taylor, J. Chem. Soc., 117, 876 (1920); C., III, 540 (1920); J. Brady, W. Gibson, J. Chem. Soc., 119, 98 (1921); C., III, 158 (1921); J. Brady, J. Chem Soc., 121, 328 (1922); C., III, 1161 (1922); J. Korner, A. Contardi, Rendi. Conti., 25, II, 339 (1915); C., I, 743 (1917).
16. H. Sainte—Claire Deville, Liebigs Ann., 44, 377 (1841); L. Desvergnes, Monit. Scientif., 223 (1925).
17. A. Rosenthiel, Bull., 11, 3 (1869); C. Cunerth, Liebigs Ann., 172, 223 (1874).
18. F. Beilstein, A. Kuhlberg, Liebigs Ann., 79, 1 (1870).
19. H. A. Sirks, Research, 27, 205 (1903).
20. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1954. t. I, 112—178.
21. J. M. Bell, Herty, Ind. Engng Chem., 11, 1124 (1919).
22. J. M. Bell, E. O. Cummings, Ind. Engng Chem., 11, 1028 (1913).
23. L. A. Burkardt, J. phys. Chem., 61, N 4, 502—503; N 10, 1445—47 (1957).
24. P. Hepp, Liebigs Ann., 215, 344, 366 (1882).
25. F. Beilstein, A. Kuhlberg, Liebigs Ann., 155, 25 (1870).
26. R. B. Dren, J. Chem. Soc., 117, 1615 (1920); G. Korner, A. Contardi, Rendi. Conti., 25, II, 339 (1915); W. Will, Knofler, Bentz, Chem. Ber., 47, I, 407 (1914).
27. G. Korner, A. Contardi, Rendi. Conti. R. A. L. 24, I, 888 (1915).
28. G. Lorner, A. Contardi, Rendi. Conti., 23, 466 (1915).

29. G. Edwards, Trans. Faraday Soc., 46, 423 (1950).
30. H. Muraur, Bull., 35, 367—79 (1924).
31. Niderer, Z. Schiess und Sprengstoff, 27, 217—22 (1932).
32. L. Burkardt, J. H. Bryde, Acta Crystallogr., 7, N 1, 135—37 (1954).
33. D. T. Lewis, J. Appl. Chem., 3, 154—160 (1953).
34. F. R. Dalbey, W. A. Gey, J. phys. Chem., 61, N 4, 507—509 (1957).
35. Encyclopedia of Chemical technology (R. E. Kirk, D. E. Othmer), New York, 1951, 6, pp. 40—45.
36. E. Taylor a. Rinkenbach J. Amer. Chem. Soc., 45, 44—59 (1923), Z. Schiess und Sprengstoff, 18, 50 (1923).
37. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз 1949 стр. 130—131.
38. M. Howson, J. Mulvaney, R. Evans, J. phys. Chem., 53, N 6, 828—37 (1949).
39. L. A. Burkardt, J. phys. Chem., 61, N 4, 502—503 (1957).
40. L. A. Burkardt, D. W. Moore, J. phys. Chem., 60, N 8, 1136 (1956); 61, N 8, 1130—31 (1957).
41. R. Wegscheider C., II, 185 (1933); C., II, 2122 (1936); C., 1, 1123 (1938).
42. E. Janowsky, Chem. Ber., 19, 2158 (1886); E. Janowsky, Chem. Ber., 24, 911 (1891); H. D. Bacrnstein, Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 15, 233 (1943); M. L. Moss, M. G. Mell, nd. Engng Chem., Anal. Ed., 14, 861—2 (1942).
43. Ruhnoft, Meikier, Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 17, 430—31 (1945).
44. И. В. Стефанович, Металлические производные ароматических полинитросоединений, Л., ВТА, 1928.
45. M. Giua, G. Reggiani, Z. Schiess und Sprengstoffe, 22, 257 (1927).
46. J. Meisenheimer, Liebigs Ann., 323, 205 (1902).
47. M. Coplsarow, Z. Schiess und Sprengstoff, 11, 355 (1916).
48. A. Korczynski C. II, 2003—10 (1908); II, 807—37 (1909); Вестн. Краковской Акад. Наук (польск.), 633—11 (1908) и 610—27 (1909).
49. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 135.
50. A. Kovach, H. Thibon, Mem. poudres, 34 369—78 (1952).
51. C. Kranz, A. Koci, Chem. Obzor 23, 81—85 (1948), A., 42, N 17, 6214 (1948).
52. G. Schultz, K. L. Ganguli, Chem. Ber., 58, 702—08 (1925).
53. M. M. Pawlik, Chimie et Industrie, 29, вып. 6—bis, 245—49 (1933).
54. R. Foster, D. Hammik J. Chem. Soc., 2685—90 (1954); J. M. Corkill, R. Foster, D. Hammik, J. Chem. Soc., 1202—1205 (1955).
55. С. А. Глезеров, „Вестник офтальматологии", 69, № 5, 46—4 (1956); S. Kubota, Indust Soc Organ. Synthet Chem., Japan, 14, 351—52 (1956); A., 51, N 6, 3143 (1957).
56. C. M. Kinely, R. R. White, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 40, 143—75 (1944); Anal. der Chem., 33 3539 (1944); R. C. Crooks, R. White, Chem. Engng Progr., 46, 256 (1950); H. M. Bennecke, K. A. Kobe, Ind. Engng Chem., 48, 1293 (1956); A. J. Barduhu, K. A. Kobe, Ind. Engng Chem., 48, N 8 1305—15 (1956).
57. Е. Ю. Орлова, С. С. Романова, Ж. прикл. химии, 31, 1491—97 (1958).
58. P. De Beule, La Fabrication du trinitrotoluene. Publications du Centre de Recherches Scientifiqy et techniques pour l'Industrie des Produits Explosifs (1948).
59. Е. Ю. Орлова, Исследование кинетики нитрования в гетерогенных условиях Сборник докладов на VIII Менделеевском съезде. Секция органической химии и технологии. М., Изд. АН СССР, 1959, 2, стр. 236.
60. C. Brown, C. Herbert, K. Welson, J. Ry Amer Soc., 75, 6292—6299 (1953).
61. K. A. Kobe, C. G. Skinner, H. B. Prindle, Ind. Engng Chem., 47, 785—789 (1955).
62. B. Batik, Chimie et Industrie, 29, N 6, 960—64 (1933).
63. G. M. Bennett, I. C. D. Brand, D. M. James, T. G. Sanders, G. Williams, J. Chem. Soc., 474 (1947).
64. G. M. Bennett, I. C. D. Brand, D. M. James, T. G. Sanders, G. Williams, J. Chem. Soc., 1185—90 (1947).
65. Е. Ю. Орлова, Нитрация динитротолуола в гетерогенных условиях, Тезисы докладов на конфер. МХТИ, М., Изд. МХТИ, 1945.
66. E. Samuelsen, Explosivstoffe, 7, N 7, 137—140 (1959).
67. W. K. Lewis, T. J. Suen, Ind. Engng Chem., 32, 1095 (1940).
68. W. Crater, Ind. Engng Chem., 40, N 9, 1627—35 (1948).
69. Ph. J. Ralfsnider, Chimie et Industrie, 57, 1054—56 (1945).
70. F. Meisner, G. Nannschaff, D. Othmer, Ind. Engng Chem., 46 N 4, 718—24 (1954).
71. Н. Н. Ворожцов, Ж. прикл. химии, 6, 20 (1947).
72. Бельг. пат. 528983 (1957); А., 52, № 7, 5825 (1958).
73. Амер. пат. 2380246 (1945); А., 39, 4630 (1955).
74. Англ. пат. 772803 (1957), 803870 (1958); А. 51, № 15, 11720 (1957).

74. M. Gina, Gazz. chim. Ital., 45, 345—52 (1915).
75. Бельг. пат. 528982 (1947); С., 129, № 6, 4670 (1958); Англ. пат. 758590 (1956); А., 51, № 9, 7014 (1958).
76. Англ. пат. 755695 (1956); А., 51, № 8, 6158 (1957).
77. B. Kratz, Wasser, 17, 83—81 (1949).
78. T. Yaffeand, Y. P. O'Sullivan, Sewage and Industr. Wastes, 24, 149—51 (1952).
79. R. V. Green, D. V. Moses, Sewage and Industr Wastes, 24, 288—99 (1952); 26, N 12, 1484 (1954).
80. G. H. Osborn, Chem. Technik, 11, N 3, 144—146 (1959).
81. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1954, t. I, 90—112.
82. J. Mason, J. Chem. Soc., 3200 (1931).
83. А. Шлеебнер, Порохи и взрывчатые вещества, М., ОНТИ, 1935, 372
84. H. Martinsen, Z. Phys. Chem., 50, 385 (1905).
85. J. Hetherington, J. Mason, J Chem. Soc., 105 (1933).
86. R. Thomas, Ind. Engng Chem., 32, 408—10 (1940).
87. H. McCormack, Ind. Engng Chem 29, 1933 (1937; G Taylor, L. Reese, Амер. пат. 2643271 (1953).
88. A. Wyler, Helv. chim. act., 15, 23 (1932; T. Linden. Helv. chim acta, 15, 591 (1932).
89. F. E. Paunder, J. Mason, J. Chem. Soc., 1352 (1934).
90. F. E. Paunder, J. Masson, J. Chem. Soc., 1352 (1934)· С., I, 3913 (1935).
91. W. R. Tomlinson, J. K. and P. H. Griggins, Chem. Engng, 131—133 (1950).
92. M. Radcliffe, Alan Pellitt, J. Chem. Soc. Ind., 40, 45—48 (1921).
93. W. H. Gibson, J. Chem. Soc. Ind., 40, 901 (1921).
94. T. Urbanski, Z. Sitton, Roczn. chem., 19, N 6—7, 467—491 (1939)
95. S. D. Ross, M. M. Labes. J Amer. Chem Soc., 79, N 1, 76—80 (1957); M. M. Labes, S. D. Ross. J. Org n. Chem., 21, N 9, 1049—1050 (1956)
96. R. Foster, D. Hammick, A. A. Wordley, J. Chem. Soc., 3817—3820 (1953).
97. T. Severin, Chem. Ber., 92. N 7, 1517—1523 (1959).
98. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 203—222.
99. A. Holleman, Recueil trav. chim., 49, 112 (1930).
100. В. И. Маляревский, Ж. прикл. химии, 4, 309 (1927).
101. K. A. Kobe, J. J. Mills, Ind. Engng Chem., 45, 287 (1953).
102. А. Г. Касаткин, А. Н. Плановский, Процессы и аппараты промышленности органического синтеза, М., ГОНТИ НКТП, 1939, стр. 346—348
103. G. Bennet, J. Chem. Soc., 1816 (1938).
104. A. Holleman, Chem. Ber., 39, 1715 (1906).
105. St. Secareanu, Bull., 51, (4), 591 (1932).
106. P. Frankland, V. Garner, J. Chem. Soc. Ind. 39, 197 (1920).
107. Герм. пат. 234726 (1909).
108. A. H. Blatt, E. W. Tristan, J. Amer. Chem. Soc., 74, N 24, 6273—6274 (1952).
109. H. Wieland, Chem. Ber., 54, 1776 (1921).
110. A. A. Drummond, J. Chem. Soc. Ind., 41, 338—340 (1922).
111. P. H. Gore, G. K. Hughes, J. Chem. Soc., 1615—1616 (1959).
112. R. Fittig, Ann., 124, 276 (1862).
113. R. Willstatter, Chem. Ber., 39, 3478 (1906).
114. F. Bell, J. Kenyon, J. Chem. Soc., 2705 (1926).
115. H. Bradbury, F. Smith, F. A Talman, J. Chem. Soc, 1184—1186 (1953); C. Monrad, H. Ficheronill, F. Fournier, Bull. anal., 44, N 10, p. I, 4545 (1953); H. Bradbury, F. Smith, F. A. Talman, J. Chem. Soc, 1184—1186 (1953).
116. Н. М. Кижнер, Г. Г. Вендельштейн, Ж. 62, 1 (1927)
117. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940 стр. 223—225.
118. Справочник по производству взрывчатых веществ под ред Н. Н. Ушакова М.—Л., Госхимтехиздат, 1934, стр. 86, 113.
119. O. Fischer, Z. f. Elektrochemie, 16, 161 (1910).
120. H. Pattinson, Sommerville J. Chem. Soc, 125, 2428 (1925).
121. Н. М. Кижнер В. М. Красова, Ж. общ. химии, 6, 749 (1936)
122. J. Blanksma, Recueil trav. chim., 25, 1 5 (1906); 27, 93 (1908).
123. E. Noelting, S. Forel, Chem. Ber. 18, 2674 (1885), K. A. Kobe H. M. Brennecke, Ind. Engng Chem., 46, 728—732 (1954).
124. E. Noelting, C. Geissmann, Chem. Ber., 19, 144 (1886).

125. D. M. Bowen, R. W. Belfit R A. Walser, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4307 (1953).
126. A. Kobe, H. Levin, Ind. Engng Chem., 42, 352 (1950).
127. A. W. Grosseley, N. Renouft, J. Chem. Soc., 95, 215 (1909).
128. A. W. Grosseley, N. Renouft, J. Chem. Soc., 95, 212 (1909). C., I, 1321 (1909).
129. A. Kobe, P. Pritchett, Ind. Engng Chem., 44, 1398—1401 (1952).
130. A. Kobe, Brennecke Ind. Engng Chem., 46, 728 (1954).
131. G. Schultz, J. Flaschlander J. pakt. Chem., 66, 153 (1902).
132. E. Noelting, Thesmar, Chem. Ber., 35, 631 (1902); C., I, 748 (1902).
133. G. Weiweiller, Monatsh. Chem., 21, 39 (1900).
134. H. Lecorche, P. Anbertein, A., 919a (1952).
135. Margueyrol, Loriette, Mem. Poudres, 18, 46 (1921); Bull., (4) 27, 424 (1920); C., III, 235 (1920).
136. G. Schultz, Chem. Ber., 42, 2523 (1909).
137. Б. И. Долгов, Н. А. Кучумова, Ж. общ. химии, 20, 445 (1950)
138. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 230—235.
139. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, I. Warszawa, 1954, стр. 178—193.
140. J. Marshall, Ind. Engng Chem., 12, 248 (1920).
141. A. Korczynski, C., 11, 2009—10 (1908); Вестн. Краковской Акад. Наук, 633—44 (1908).
142. Н. П. Карпухин и др. Изв. Артакадемии, 26, 55 (1939)
143. L. Fieser, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2052—2060 (1942).
144. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина Ж. общ. химии, 11, № 8, 626—46 (1941).
145. M. Bodosche, Bull., (5), 4, N 3, 549—559 (1937).
146. J. M. Wiess, Chem. Engng, 23, N 1, 45—46 (1945).
147. W. D. Scott, Chem. Age, 50, 262 (1944).
148. H. E. Fierz-David, Helv. chim. acta, 26, 98 (1943).
149. П. П. Шорыгин, А. В. Топчиев Ж. общ. химии, 5, 549 (1935), 7, 193 (1937); 8, 981 (1938).
150. A. Leeds, Chem. Ber., 13, 1933 (1880; G. Wieland, A. Schaarschmidt, Z. ang. Chem., 39, 1458 (1926).
151. D. Pinck, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2536 (1927).
152. А. И. Захаров, Ж. «Химическая промышленность», 8, 30 (1931)
153. А. В. Степанов, Ж., 50, 309 (1918).
154. O. Fichter, E. Ploss, Helv. chim. acta, 15, 236 (1931).
155. J. Darmstater, H. Wihelgans, Chem. Ber. 1, 274 (1868); C. Gassman, Chem. Ber., 29, 1243 (1896); P. Frendler, Chem. Ber., 28, 1951 (1895).
156. F. Beilstein, A. Kuhlbery, Ann. Chim., 85, 169 (1873); F. Beilstein, A. Kurbatow, Chem. Ber., 13, 353 (1880).
157. G. Oddo, Gazz. chim. ital., 55, 174 (1925).
158. А. И. Титов, Ж. общ. химии, 11, 1125 (1941).
159. P. Patart, Mém. poudres, 9, 38—57 (1897).
160. Т. Г. Александров, А. В. Штамм, Ж. «Хим. промышленность» 6, 1276, 1522 (1929).
161. T. Davis, J. Chem. Soc., 117, 1001—1004 (1920); W. Enz, Pfister, Helv. chim. acta, 13, 194—196 (1930).
162. Б. П. Федотов, А. А. Спрысков, А. П. Ермолина, Заводская лаборатория, 4, 421 (1947).
163. M. Pascal, Bull., 27, 388—408 (1920).
164. H. Hodgson, H. Turner, J. Chem. Soc., 318—319 (1943).
165. H. Hodgson, S. Beriwell, C., 11, 2287 (1943).
166. H. Hodgson, H. Turner, J. Chem. Soc., 635—636 (1943).
167. E. R. Ward, J. G. Hawkins, J. Chem. Soc., 2975 (1954).
168. С. И. Сергиевская, А. Елина, Ж. общ. химии, 13, 864—80 (1943).
169. P. Warma, D. Kulkarni J. Amer. Chem. Soc., 7, 143—147 (1925); P. Warma, J. Amer. Chem. Soc., 47, 629—631 (1930).
170. A de Aquiar, Chem. Ber., 5, 370 (1872), E. R. Ward, C. D. Johnson, L. A. Day, J. Chem. Soc., 487—493 (1959).
171. И. Ф. Блинов, «Хим. промышленность», № 1, 27—30 (1958).
172. L. Medard, Mém. poudres, 34, 397—399 (1952).
173. К. Паскаль. Взрывчатые вещества, пороха и боевые газы М.—Л., Госхимтехиздат, 1932, стр. 113, 149, 159.
174. H. H. Hodson, E. R. Ward, J. Chem. Soc., 533 (1946).
175. А. Г. Горст Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз 1940, стр. 247.
176. А. В. Сапожников, Ж., 46, 1102 (1914).

177. T. L. Davis, OSRD Report, 115, P. B. 31086 (1911).
178. R. Lantz, Bull., (5) 6, 280—302 (1930).
179. А. Штетбахер, Порохи и взрывчатые вещества, М., ОНТИ, 1936, стр. 3[illegible].
180. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 254.
181. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, I, 206—213 (1951).
182. P. Friendler, Chem. Ber., 28, 1951 (1895).
183. Encyclopedia of chemical technology (R. E. Kirk, D. E. Othmer), New York, 1951, v. 6, pp. 50—60.
184. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 413—415.
185. А. И. Титов, И. Г. Лантев, Ж. общ. химии, 18, 74 (1948); 19, 287 (1949).
186. Chemistry (Harper, Little Brown and Company), Boston, 1948, IV, pp. 43—45.
187. F. H. Westheimer, E. Segel, K. Shrom[illegible], J. Amer. Chem. Soc., 69, N 4, 773—785 (1947).
188. R. A. Colley, Chimie et Industrie, 59, 645—9, 759 (1946).
189. F. Arnale, J. Chem. Soc., 123, 3111—15 (1923).
190. K. Beaucourt, E. Hammerle, J. prakt. Chem., 120, 185 (1923).
191. M. Dey, T. Govindachari, A., 38, 3264 (1941).
192. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., Госхимиздат, 1955, стр. 60—110.
193. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, М., Изд. иностр. лит., 1959, стр. 241—243.
194. L. Melander, Acta chem. scand., 3, 95 (1949); Archiv kemi, 2, 213 (1950).
195. Н. Н. Ворожцов мл. «Анил. красочная промышленность», 4, 85 (1934).
196. А. А. Спрысков, Ж. общ. химии, 8, 857 (1938), 14, 833 (1944).
197. M. Doll, Bull., 27—28, 370—74 (1920).
198. М. А. Ильинский, Chem. Ber., 36, 4194 (1903).
199. R. King, J. Chem. Soc., 119, 2105 (1921); C., 1, 953 (1922).
200. Margueyrol et Loriette, Mém. poudres, 18, 2 (1921).
201. J. Obermiller, Chem. Ber., 40, 3623 (1907); 41, 695 (1908).
202. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 277.
203. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., Госхимиздат, 1955, стр. 179—194.
204. P. Frankland, W. Garner, J. Soc. Chem. Ind., 39, 257 (1920); C., III, 792 (1920) по герм. пат. 78309.
205. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., Госхимиздат, 1955, стр. 135—137.
206. L. Desvergnes, Chimie et Industrie, 22 451 (1932); E. E. Arlstoff, J. G. Brecheuridge, Ind. Engng Chem., 40, 1281—90 (1948).
207. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., 69, 773—85 (1947); W. Bachmann, J. Chenerda, N. Deno, F. Harning, J. Organ. Chem., 13, N 3, 390—94 (1948).
208. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1954, t. I, 220—288.
209. R. D. Kross, V. A. Fasel, J. Amer. Chem. Soc., 79, N 1, 38—41 (1957).
210. D. Hammick, J. Soc. Chem. Ind., 40, 26 (1921).
211. M. Bobtelsky, S. Kertes, Bull. Soc. Chim. France, N 3, 325—34 (1955).
212. R. Wilkinson, Ind. Chem., 27, N 313, 59—61 (1951).
213. И. И. Юкельсон, Технология основного органического синтеза, М., Госхимиздат, 1958, стр. 222—226.
214. А. Г. Касаткин и А. Н. Плановский, Процессы и аппараты промышленности органического синтеза, М., ГОНТИ НКТП, 1939, стр. 393—394.
215. P. Aubertein, Mém. poudres, 38, 13—19 (1956).
216. M. L. Medard, Tables thermochimiques a Lusage des techniciens des Substances explosive, Paris, 1954.
217. R. Schramm, F. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., 70, N 5, 1783—84 (1948).
218. С. С. Гитис, А. И. Глаз, Ж. общ. химии, 29, № 3, 1334—36 (1959).
219. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940, стр. 313—314.
220. П. Ф. Бубнов, Инициирующие взрывчатые вещества, М., 1940, стр. 250—251.
221. L. Médard, Mém. poudres, 37, 25—34 (1955).
222. R. Datta, P. Varma, J. Amer. Chem. Soc. 41, 293 (191[illegible]; C., I, 828 (192[illegible]
223. Герм. пат. 805645 (1951); A., 1041 (1952).

К главе шестой

1. N. Kornblum, J. Powers, J. Organ Chem., 22, N 4, 455—56 (1957).
2. N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto, G. E. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 78, N 7, 1497—1501 (1956), Chem. Ind., 16, 443 (1955).
3. А. И. Ти[illegible]в, Ж. общ. химии, 6, 1835—1936; 7, 1695 (1937); 10, 878 (1940); 18, 1313 (1948), 19, 258 (1949); Успехи химии, 22, 88 (1952).
4. А. В. Топчиев, Е. А. Фантолова, Докл. АН СССР, 65, № 1, 83—85 (1949).
5. G. Geiseler, Angew. Chem., 67, N 9, 10, 270—273 (1955).
6. А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, Отд. хим. Ин., 7, 862—68 (1956).
7. G. B. Bachman, J. V. Hewett, Амер. пат. 2597698 (1952).
8. G. B. Bachman, M. Pollack, Ind. Engng Chem., 46, N 4, 713—718 (1954).
9. G. B. Bachman, J. V. Hewett and other, J. Organ. Chem., 17, 906—954 (1952).
10. P. W. Sherwood, Chimie et Industrie, 76, N 1, 85—86 (1956).
11. G. Geiseler, H. Reinhardt, Z. Elektrochemie, 61, N 7, 295—302 (1957).
12. T. Urbanski, Chem. Technik, 6, N 8, 448 (1954).
13. D. C. Iffland, J. Amer. Chem. Soc., 76, N 16, 4083—85 (1954).
14. A. Doruw, A. Freese, H. Thies, Ann. Chemie, 581, N 3, 211—23 (1953).
15. H. Feuer, J. Amer. Chem. Soc., 78, N 17, 4364—67 (1956).
16. N. Kornblum, J. Amer. Chem. Soc., 78, N 16, 4003—4004 (1956).
17. J. Remond, Rev. Prod. Chim., 59, N 1232, 468—469 (1957), 60, N 1233, 3—6 (1958).
18. J. Namba, T. Jamashita, T. Sakai, V. Hata, J. Takanashi, J. Industr. Explosiv Soc. Japan, 19, N 3, 202—207 (1958).
19. D. E. Holcomb, C. L. Dorsey, Ind. Engng Chem., 41, 2708 (1949).
20. C. Thomnson, H. Coleman, V. Helm, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3445 (1954).
21. L. Médard, Mém. poudres, 33, 125—135 (1951).
22. J. H. Watherby, Arch. industr. Health, 11, N 2, 102—106 (1956).
23. F. Bömer, Angew. Chem., 67, N 5, 157 (1955).
24. R. Corelli, Ann. Chem. Appl., 38, N 2, 95—119 (1948).
25. G. Desseigne, H. Giral, Mém. poudres, 34, 13—27, 29—47 (1952).
26. P. Duden, Chem. Ber., 26, 3003 (1893).
27. H. Hantzsch, A. Velt, Chem. Ber., 32, 607 (1899).
28. P. Lipp, Liebigs Ann., 449, 15 (1926).
29. E. Hedley, Chem. Ber., 41, 1195 (1908).
30. A. Hantzsch, K. Voigt, Chem. Ber., 45, 85 (1912).
31. A. Hantzsch, Z. phys. Chem., 61, 257 (1907).
32. A. Villiers, Bull. Soc. Chim., 43, 332 (1885), C., 357 (1885).
33. R. Scholl, A. Schmidt, Chem. Ber., 35, 4288 (1902).
34. Т. Н. Шишков, Liebigs Ann., 101, 216 (1857), 103, 354 (1857).
35. I. W. Andew, D. L. Hammick, J. Chem. Soc., 244 (1934).
36. А. В. Топчиев, В. П. Алания, Докл. АН СССР, 67, 297 (1949).
37. A. Hantzsch, A. Rinckenberger, Chem. Ber., 32, 628 (1899).
38. W. Hunter, Abst. Warit. Res., 268 (1918).
39. A. J. C. Nicholson, J. Chem. Soc., 1553 (1949).
40. K. F. Hager, Ind. Engng Chem., 41, 2168 (1949).
41. C. Krauz, J. Stepanek, Chem. Obzor., 11, 153, 477 (1936).
42. Б. В. Ноффе, Л. С. Лилич, Ж. общ. химии, 24, 81 (1954).
43. Итал. пат. 502683 (1954); А., 51, № 14, 10908 (1957).
44. V. Henglein, S. Sasvert, Z. phys. Chem. Neue Folge, 12, N 5/6, 324—34 (1954).
45. K. Hayer, Ind. Engng Chem., 41, N 10, 2168—72 (1949).
46. H. Fichcronille, V. Gay-Lussac, Mém. poudres, 34, 37—61 (1952).
47. G. Darzens, G. Levy, C. r. Acad. sci., 229, N 21, 1081—82 (1949).

К главе седьмой

1. G. Williams, R. J. Slinkins, J. Chem. Soc., 1386—1392 (1953).
2. E. Blackall, E. D. Hughes, Nature 170, N 4336, 972—73 (1952).
3. С. К. Ингольд, Э. Л. Блэколл, Э. Д. Хьюз, Р. Б. Пирсон, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Доклады иностранных ученых М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 9—15; E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. B. Pearson, J. Chem. Soc., 4357—65 (1958).
4. F. M. Lang, C. r. Acad. sci., 235, N 2, 165—167 (1952); Chimie et Industrie, 71, N [illegible], 91—14 (1954); F. M. Lange, T. Magdalena, Bull. Chim. Soc. France, N 5, 612—622 (1954).
5. Е. А. Шилов, А. Н. Куракин, Ж. общ. химии, 18, 2092—93 (1948).

6. E. Bamberger, Chem. Ber., 28, 400 (1895); E. Bamberger, Hoff. Ann., 311, 90 (1900).
7. P. Romburgh, Recueil trav. chim., 2, 31, 35, 103, 108 (1883); 3, 352 (1884); 5, 240 (1886); C. Reilly W. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 113, 985 (1918), C. I. 927 (1919).
8. E. D. Hughes, G. T. Jones, J. Chem. Soc., 2678—84 (1950).
9. А. И. Титов, Успехи химии, 27, № 7, 883—885 (1958).
10. E. D. Hughes, C. K. Ingold, Chim. Soc. Quart. rev., 6, 48 (1952); S. Brownstein, C. A. Bunton, E. D. Hughes, J. Chem. Soc., 4354—57 (1958).
11. A. H. Lamberton, Chim. Soc. Quart. Rev., 1, 75—98 (1951); R. Brian A. H. Lamberton, J. Chem. Soc., 1633—38 (1949).
12. W. Costain, E. Cox, Nature, 160, 826 (1947); F. Llewellyn, F. Whitmore, J. Chem. Soc., 1316 (1948).
13. M. E. James, R. N. Jones, W. K. Lewis, J. Chem. Soc., 117, 1273 (1920); C., I, 215 (1921).

К главе восьмой

1. P. Romburgh, Recueil trav. chim., 2, 103 (1883); 8, 215 (1883).
2. Н. Н. Ворожцов мл., Хим. пром-сть, 6, 24 (1947).
3. J. C. Earl, N. G. Hills, J. Chem. Soc., 974 (1947).
4. E. u K. Smolensky, C., III, 204 (1923).
5. Н. И. Шуйкин и сотр., Ж. общ. химии, 4, 1450 (1934); 6, 774 (1936).
6. K. Orton, Chem. Ber., 40, 370 (1907).
7. F. M. Lang, C. r. Acad. sci., 227, 1384 (1948).
8. C. E. Clarkson, I. G. Holden, T. Malkin, J. Chem. Soc., 1556—62 (1950).
9. J. Glazer, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., 2657—78, 2678—84 (1950).
10. H. H. Hodgson, G. Turner, J. Chem. Soc., 584 (1942).
11. T. Urbański, A. Semeńczuk, Bull. Polonaise des Sciences, III, 5, N 6, 649—51 (1957).
12. P. Romburgh, Recueil trav. chim. 8, 215, 274 (1889).
13. J. Haslam, F. Sweeney, A., 40, 290 (1945).
14. Амер. пат. 2455931, 2455932; A., 43, 3454 (1949).
15. L. Desvergnes, Chimie et Industrie, 24, 783—93, 1304—16 (1930).
16. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa t. III, 1955, pp. 37—61.
17. J. Issoire, R. Pfertzel, G. Burlet, Mém. poudres, 37, 7—18 (1955).
18. Амер. пат. 2305573, A., 3105 (1943); Амер. пат. 2388886; A., 40, 1880 (1946); F. Linsker, R. L. Evans, J. Organ. Chem., 10, 283 (1945), T. W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 71, 740 (1949).
19. L. Desseignes, Mem. poudres, 28, 156 (1938), C., II, 2, 398 (1939).
20. K. Shiino, S. Oninuma, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst., Tokyo, 51, 711—776 (1951); A., 50, 11017 (1954).
21. Enciclopedia of chemical technology (R. E. Kirk and D. E. Othmer), New York, 1951, 6, pp. 60—63.
22. Von Duyn, Recueil trav. Chim., 37, 1, 111 (1917).
23. А. И. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1940 стр. 341.
24. И. Губен, Методы органической химии, М., Госхимиздат, 1949, т. IV, стр. 372.
25. D. Montenegro, A., 46, N 17, 7867 (1952).
26. A. Zambrano, R. Perdone, Folia med. (Naples)., 38, 433—455 (1955); A., 49, N 18, 12832 (1955).
27. J. Issolre, R. Pfertzel, G. Burlet, Mém. poudres, 37, 7—18 (1955).
28. K. Shiino, S. Oninuma, Reports Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo, 51, N 2, 74—76 (1956); A., 50, N 15, 11017 (1956).
29. Франц. пат. 972694 (1951); A., 46, N 17, 8375 (1952).
30. E. Burlot, P. Tavernier, Mém. poudres, 31, 121—129 (1949), A., 46, N 22, 11685 (1952).
31. E. D. Hughes, C. K. Ingold, Chim. Soc. Quart. Rev., 6, 48 (1952).
32. Van Duyn, Van Lennep Recueil trav. chim. 39, 145 (1920).
33. P. Romburgh, Recueil trav. chim., 2, 103, 111 (1883).
34. T. L. Davis, The Chemistry of Powder and Explosives New York, 1943.
35. P. Romburgh, Rocueil trav. chim., 6, 368 (1887).
36. J. Blanksma, Recueil trav. chim., 27, 40 (1908).
37. T. K. Urbanski, Roczn. Chim., 17, 591 (1937).
38. L. Médard, Mém. poudres, 33, 45—57 (1951).
39. G. Desseign, Mem. poudres, 31, 43—49 (1949). A. 46, N 22, 11686 (1952).
40. V. Kourim, J. Krtil, C. Koneeny, Chim. Listy 52, N 2, 252—258 (1958).

41. S. Kertes, M. E. Goldschmidt, J. Amer. Chem. Soc., 111, 401—404 (1956);
42. Англ. пат. 694490 (1949); С., 125, № 14, 3145 (1954); Дат. к. па. 763[illegible] (1953); С., 126, № 27, 6436 (1955).
43. G. Henning, Герм. пат. 104280 (1899).
44. E. Herz, Амер. пат. 1402693 (1922).
45. C. V. Chester, Cornell Engr., 20, N 8, 18—21 (1955); Англ. пат. 734[illegible] (1955); С., 127, N 12, 3463 (1956).
46. L. A. di Ce[illegible]rione, Ann. chimica Applic., 38, N 5, 255—271 (1955)
47. R. A. Cooley, J. Soc. Chem. Ind., 59, 645—649, 759 (1946).
48. K. Antos, Z. Forman, P. Kristian, Chem. Zvesti, 10, N 3, 162—169 (1956).
49. W. E. Bachman, E. L. Jenner, L. B. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2775—2776 (1951).
50. W. E. Bachman, N. C. Deno, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2777 (1951).
51. G. Borjol, Mém. poudres, 34, 7—12 (1953).
52. K. W. Dunning, W. S. Dunning, J. Chem. Soc., 2920—2928 ([illegible]).
53. V. Gilpin, C. Winkler, Canad. J. Chem., 30, N 10, 743—48 (195[illegible]).
54. W. J. Dunning, B. Millard, C. W. Nutt, J. Chem. Soc. 1264—1269 (1952).
55. W. J. Chute, D. C. Downing, A. F. McKay, G. C. Myers, G. F. Wright, Canad. J. Research, B, 27, 218 (1949).
56. A. H. Vroom, C. A. Winkler, Canad. J. Research, B, 28, 701—714 (1950).
57. C. A. Winkler, M. Kirsch, Canad. J. Research, B, 28, 715—719 (1950).
58. G. C. Hale, J. Amer. Chem. Soc., 47, 2754—2763 (1925); L. Desvergnes Chimie et Industrie, 28, 1038 (1932).
59. I. Berman, R. H. Meen, G. F. Wright, Canad. J. Research, B, 29, 767—776 (1951).
60. W. Simmons, A. Forster, R. Bowden, Ind. Chem., 24, 429—432, 530—544, 5[illegible]3—60[illegible] (1948).
61. J. Bonnet, Chimie et Industrie, 72, N 6, 1185—1188 (1954).
62. F. G. Willson, F. Agulla, E. Roberts, Амер. пат. 252[illegible]252 (195[illegible])
63. F. Mayer, Explosivstoffe, N 7/4, 83—85 (1954).
64. T. Anzielotti, G. Hennion, Ind. Engng Chem., 62, 403 (1940).
65. A. Gillies, H. L. Williams, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 29, N 5, 377—381 (1951).
66. V. Gold, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 2467 (1950); H. Burton, P. F. Y. Praill, J. Chem. Soc., 729 (1955).
67. W. E. Bachmann, Ind. Engng Chem., 40, 1627 (1948)
68. W. E. Bachmann, J. C. Shechan, J. Amer. Chem. Soc., 71, N 5, 1842—45 (1949).
69. Chemistry, Edited by W. A. Hayes, Little, Brown and Company, Boston, 1948, IV, 35—45.
70. J. H. Ross, R. W. Schiessler, Амер. пат. 2434230 (1948). Ind. Engng Chem., 40, 1627 (1948).
71. H. L. Williams, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., B, 29, 642—45 (1951).
72. A. O. Ralph, J. G. Mae Hutchin, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., B, 29, 725—30 (1951).
73. E. Aristoff, I. Graham, B. Meen, G. Myers, G. Wright, Canad. J. Research, B, 27, N 6, 520—14 (1949).
74. W. E. Bachman, W. J. Horton, E. L. Jenner, N. W. Mac Nauhton and L. B. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2769—73 (1951).
75. S. Epstein, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 30, 734 (1952).
76. A. F. McKay, H. H. Richmond, G. F. Wright, Canad. J. Research, B, 27, 462 (1949).
77. G. M. Bennett, J. C. D. Brand, G. Williams, J. Chem. Soc., 869 (1946),
78. R. A. Marcus, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 31, 602 (1953).
79. I. A. Wyler, Амер. пат. 2355770 (1944).
80. W. E. Bachmann, Амер. пат. 731463 (1956); A., 50, N 8, 6050 (1956); C. 127 N 33, 9336 (1956).
81. G. V. Caesar, M. Goldfrank, Амер. пат. 2398080 (1946).
82. F. J. Brockman, D. C. Downing, G. F. Wright, Canad. J. Research B, 27, 218—237, 462—474 (1949).
83. K. Weigel, SÖFW, 81, N 4, 95—96 (1955).
84. Encyclopedia of Chemical technology, (R. E. Kirk, D. E. Othmer), New York, 1951, 6, pp. 40—50.
85. L. Desvergnes, Chimie et Industrie, 28, 1039—44 ([illegible]); F. M. Lang Mém. poudres, 35, 213—22[illegible] (1953), A., 50, N 3, 2172 ([illegible]).
86. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1955, т. III, pp. 64—97; Герм. пат. (ФРГ) 10[illegible]68 ([illegible]57) С., 129, N 7, 2028 (1[illegible])
87. F. M. Lang, Mém. poudres, 35, 2[illegible]3—[illegible] (1953); A., 50, N 3, 21[illegible] (1956)
88. E. Vernazza, Chimie et Industrie, 17, [illegible]—[illegible] ([illegible]); J. Simecek, Chemisty, 51, N 9, 1699—1703 (1957).

89. W. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 76, N 3, 829—835 (1954).
90. S. Epstein, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 29, 731—33 (1951).
91. F. Taboulis, M. Ortigues, P. Auberteln, Mém. poudres., 33, 59—93 (1951).
92. Амер. пат. 2770195 (1956); А., 51, N 7, 5424 (1957).
93. M. L. Medard, Tables thermochimiques a lusage des techniciens des Substances explosives, 1954.
94. E. Brandimarte, Rev. marittime Suppl. techn. 88—94 (1953).
95. A. Le Roux, Mém. poudres, 33, 95—111 (1951). Bull. nat. 14, N 3, p. I 1429 (1953).
96. W. Crater, Ind. Engng Chem., 40, N 9, 1627—35 (1948).
97. K. Singh, J. Scient. Inductr. Res., 15A, N 10, 450—163 (1956).
98. Герм. пат. (ФРГ) 10011891 (1957); С., 128, N 40, 11194 (1957).
99. E. Dahmen P. Heertjes, A. 38, 2627 (1944); W. Krieg Angew. Chem, 67, 157 (1955); Англ. пат. 626926 (1949), А., 44, №7, 3258 (1950); Амер. пат. 2478164 (1949), А., 43, №21, 8682 (1949); Т. В. Малькова, Ж. общ. химии 21, № 7, 1167—64 (1954).
100. Канад. пат. 481058 (1945); С., 125, № 14, 3145 (1954).
101. Амер. пат. 268671 (1954), А., 48, № 18, 11061 (1954).
102. H. Fischer, Chem. Ber., 82, 192 (1949).
103. F. Mayer, Chem. Ber., 21, 2883 (1888); P. Auberteln, Mém. poders, 33, 227—39 (1951); H. Ficheroule, A. Kovache, Mém. poudres, 33, 241—53 (1951), 34, 7 (1952).
104. L. Médard, M. Dutour, Mém. poudres, 37, 19—24 (1955).
105. A. H. Lamberton, Quart. Revs., (London), 1, 75 (1951) Kart r Sing, J. Sci. Ind. Research (India), 15A, 10, 450 (1956).
106. T. F. Fowler, M. C. Tolin, J. Phys. Chem., IV, 58, N 4, 382—383 (1954)
107. D. C. Downing, Canad. J. Chem., 30, 165 (1952).
108. A. P. Frauchimont, Klobbie, Recueil. trav. chim., 7, 17, 239 (1888).
109. Chemistry (edited by W. A. Haves Little, Brown and company Boston), 1948, p. IV, pp. 35—50.
110. G. C. Hall, Амер. пат. 2011578 (1935).
111. H. Fischeronille, Mém. poudres, 30, 89—100 (1948).
112. W. Bachmann, W. Horton, E. Jenner, N. Mac. Naughton, C. Maxwell, J. Amer. Chem. Soc., 72, N 7, 3132—34 (1950).
113. W. Bachmann, Abst. Warit, Res., 7, 314 (1948).
114. W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2769 (1951).
115 T. Urbanski, Chemia technologia materialow wybuchowych, Warszawa, т. III, 1955, pp. 21—26.
116. A. F. McKay, Chem Rev., 51, N 2, 301—346 (1952).
117. G. Desseinge, A. Audiffren, Mém. poudres 35, 15—38 (1953).
118. J. H. Bryden, L. V. Burkasdt, E. M. Hughes Acta Crystallogr., 9, N 7, 573—78 (1956).
119. Герм. пат. (ФРГ) 1004080 (1955); С., 128, № 39, 10657 (1957).
120. S. S. Barton, H. H. Ross, G. F. Wright J. Amer. Chem Soc., 73 220 1951).
121. M. N. Kirkwood, G. F. Wright, J. Organ Chem., 18, N 6, 629—42 (1953)
122. W. D. Kumber, P. T. Sah, J. Organ. Chem 18 669—75 (1953)
123. A. F. McKay, Y. P. Picard, P. E. Brunet. Canad. J. Chem., 29, N 9, 746—58 (1951).
124. L. Médard, Mém. poudres, 33, 113—23 (1951).
125. M. Dutour, Mém. poudres, 31, 73—80 (1949).
126. G. W. Watt, R. C. Makosky Ind. Engng Chem., 46, N 12, 2599—2604 (1954).
127. G. F. Wrighet, Canad. J. Chem., 30, N 1, 62—70 (1952).
128. P. Auberteln, Mém. poudres, 30, 143—154 (1948).
129. G. Bourjol, Mém. poudres, 32, 11—25 (1952).
130. R. Simkins, G. Williams, J. Chem. Soc., 3086 (1952); 1386—92 (1953).
131. G. F. Wright, Canad. J. Res., B, 26, 89, 114, 138, 257, 271, 294 (1948); B., 27, 218, 462, 469, 489, 503, 520 (1949); B., 29, 767 (1951).
132. G. Desseigne, Mém. poudres, 35, 117—120 (1953).
133. Канад. пат. 479929 (1952); А., 50, № 12, 8747 (1956).
134. W. Chute, K. Herring, L. Toombs, G. Wright, Canad. J. Res., B., 26, N 1, 89—103 (1948).

К главе девятой

1. С. К. Ингольд, Э. Л. Блэколл Э. Д. Хьюз Р. Б. Пирсон VIII Международный съезд по общей и прикладной химии. Доклады иностранных ученых, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 9—15.

E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. B. Pearson J. Chem. Soc., 4357—65 (1958).
2. А. В. Сапожников, ЖК., 35, 1098 (1903), 36, 718 (1904); 41, 1742 (1909).
3. G. E. Lufkin, Амер. пат. 2396330 (1946).
4. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, М., Изд. МГУ, 1956, стр. 290—293.
5. R. Klein, M. Meuster. J. Amer. Chem. Soc., 73, N 12, 5888 (1951).

К главе десятой

1. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IX, М., Изд. АН СССР, 1949.
2. Ф. Радцишевский, Порох, пироксилин, динамит и другие взрывчатые вещества, С.—П., 1881.
3. M. Fierz—david, A. Fehrlin, Helv. chim. act., 32 N 2, 319—35 (1949).
4. D. T. Lewis, J. Appl. Chem., 3, 154—157 (1953).
5. M. L. Médard, Tables termochimiques à lusage des techniciens substances, explosives, Paris, 1954.
6 Encyclopedia of chemical technology (R. E. Kirk, D. E. Othmer), New York, 1951, 6, pp. 19—32.
7. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1954, т. II, pp. 7—91.
8. W. Ledbury C. Frost. J. Soc., Chem. Ind., 46, 120 (1927).
9. M. Barsotti, Med. lav r., 45, 541—548 (1954); A., 49, N 6 4294 (1955).
10 Англ. пат. 746926 (1956); A., 50, N 16 11672 (1956); I. Huberty, Bull., 17, N 11—12, 3597 (1956).
11 A. Dserschkowitsch, K. Andreew Z. Schiess-und Sprengstoff, 25, 353—56, 400—03 (1930).
12. Ф. Науи, Нитроглицерин и нитроглицериновые взрывчатые вещества, Госхимиздат, 1934.
13. W. C. Crater, Ind. Engng Chem., 44, N 9, 2039—43 (1952).
14. Process Control and Automat., 3, N 8 275—77 (1956), Chimie et Industrie, 30, 789—91 (1956); Engineering, 182, N 4715, 73—75 (1956); Canad. Chem. Process, 41, N 8, 34 (1957); Ind. Chem., 34, N 395, 361 (1958).
15. W. C. Crater, Ind. Engng Chem., 45, N 9, 1998—2000 (1953).
16 M. Blazzi, Амер. пат. 2438244 (1948); H. Klassen, G. Humphrey, Chem. Engng Progr., 49, 641—643 (1953); W. Crater, Ind. Engng Chem. 41 N 9, 1889—92 (1949).
17. R. A. Cooley, Chimie et Industrie, 59, 645—49, 759 (1946).
18. Тридцатилетие непрерывного способа получения нитроглицерина по методу Шмида—Мейснера, Explosivstoffe, 5, N 4, 65—74 (1957).
19. A. Bresser, Ind. Chem., 25, N 289 (1949).
20. Crottanelli, Chimica e industria, 28, N 5, 232 (1936).
21. W. G. Allan, Ind. a. Chem., 25, N 297, 463—64 (1949).
22. S. Raczynski, Польск. пат. 21648 (1935); T. Urbanski, Chimia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1954, II, pp. 69.
23. L. Médard, Mém. poudres, 35, 59—63 (1953).
24. A. Le Roux, Mém. poudres, 35, 65—70 (1953).
25. Амер. пат. 2718903 (1955); A., 50, N 4, 2979 (1956).
26. Англ. пат. 734523 (1952); C., 127, N 19, 5451 (1956); A., 50 N 3, 2174 (1956).
27. Англ. пат. 782063 (1957); A., 52, N 1, 732 (1958).
28. Франц. пат. 1114381 (1956); Mem. poudres, 37, 469—472 (1957). DBP 1019229, Explosivstoffe, 7, N 2, 37—38 (1959).
29. A. Stettbacher, Z Schiess-und Sprengstoffe, 345—348 (1928).
30. P. R. Wilde, Chimie et Industrie, 30, N 5, 1034 (1933).
31. J. Tranchant, Mém. poudres, 37, 121—126 (1955).
32. T. Urbanski, Chimia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, II, 1954, pp. 108—116.
33. Encyclopedia of chemical technology (R. E. Kirk, D. E. Othmer), New York, 1951, 6, pp. 34.
34. F. M. Lang, Mém. poudres, 35, 213—222 (1953) A., 50, N 3, 2172 (1956).
35. P. Aubertein, R. Rehling, M m. poudres, 35, 91—102 (1953).
36. G. Desselnge, Mém. poudres, 32, 137—144 (1950).
37. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, М., Госэнергоиздат, 1957, стр. 92.
38. P. Aubertein, Mém. poudres, 35, 103—110 (1953).
39. K. Namba, T. Jamashita, S. Tanaka, J. Industr. Explosiv. Soc., Japan, 15, 282—289 (1955); A., 49, N 16, 11281 (1955).
40. Справочник для инженеров и мастеров по производству взрывчатых веществ, под ред. Н. Н. Ушакова, М., Госхимтехиздат, 1934, стр. 171—184.
41. F. Roig, Mém. poudres, 33, 159—167 (1951).
42. W. C. Crater, Ind. Engng Chem., 40, N 9, 2039—2043 (1948).

43. H. Walter, B. Walter, B. H. Wilcoxson, U. S. Dept of Commerce Washington 25, D. E. FLAT Final Report, 1035. P. B. Report 79271 (1947)
44. E. O. Swan, L. D. Hayward, Canad. J. Chem., 34, N 7, 856—863 (1956).
45. J. R. Brown, L. D. Hayward, Canad. J. Chem., 33, N 12, 1735—1745 (1955).
46. J. Honeyman, T. Stening, J. Chem. Soc., 2278—2280 (1953).
47. Амер. пат. 26169:9 (1952), 2:6:20 (1953); A., 47, N 8, 4084 (1953).
48. Н. В. Соколов, Ж., 11, 134—54 (1879).
49. J. Honeyman, J. W. Morgan, Chimie et Industrie, 39, 1035 (1953).
50. S. Roussin, Mém. poudres, 34, 125—127 (1953).
51. А. П. Закощиков. Нитроцеллюлоза, М., Оборонгиз, 1950.
52. R. Klein, M. Menster, J. Amer. Chem. Soc. 73, N 12, 5888 (1951).
53. A. Le Roux, Mém. poudres, 33, 211—221 (1951), Z. A. Shalsh, Studies on nitration of starch, Zyrich (1955).
54. A. Kunz, J. Toth, Acta Chem Acad Sci Hung., 13, 385—395 (1958)
55. A. Iqbal, Karimullah, Pakistan J. Sci. Research, 6, N 4, 133—135 (1954); A., 49, N 22, 16436 (1955).
56. T. Urbanski, Roczn. Chem. 12, 276 (1932), 13, 221 (1933); Z. Schiess- und Sprengstoffe, 30, 98 (1935).

Общая литература

1. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., Госхимиздат, 1955.
2. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, М., Госхимиздат, т. 1, 1953; т. II, 1957.
3. А. И. Титов, Нитрование ароматических и ненасыщенных соединений, Успехи химии, 27, вып. 7, стр. 844—890 (1958).
4. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, М., Изд. АН СССР, 1956.
5. А. Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, М., Оборонгиз, 1950.
6. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, М., Изд. МГУ 1956.
7. С. И. Вольфкович, З. А. Роговин, Ю.П. Руденко И. В. Шапошников, Общая химическая технология, М., Госхимиздат, 1959, т. II.
8. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, М., Изд-во иностр. литературы, 1959.
9. А. Г. Касаткин и А. Н. Плановский, Процессы и аппараты промышленности органического синтеза, М., ГОНТИ НКТП, 1939.
10. Справочник для инженеров и мастеров по производству взрывчатых веществ под ред. Н. Н. Ушакова, М., Госхимтехиздат, 1934.
11. И. И. Юкельсон, Технология основного органического синтеза, М., Госхимиздат. 1958.
12. T. Urbanski, Chemia i technologia materialow wybuchowych, Warszawa, 1954.
13. H. Zollinger, The mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution, Experientia, 12, 165—176 (1956).
14. Encyclopedia of chemical technology (R. E. Kirk, D. E. Othmer), New York, 6, 1951.
15. Chemistry (Edited by W. A. Hayes, Little, Brown and Company), Boston, 1948.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азеотропные смеси 23—24, 69
Азота окислы 19—23, 28, 276
Азотистая кислота 31, 52, 215, 252
Азотная кислота
— — свойства и строение 25—26, 32, 70
Амины
— нитрование 224—227
— нитрозирование 225
— окисление 224
— получение 215, 224—227
Аммонийная селитра 6, 7, 17, 226, 265—270, 283—285, 289
Аммониты (аммонийно-селитренные ВВ) 7—8
Аммотолы 80—81
Анизол 18
Анилин 29, 243
Ароматические соединения
— — нитрование 24—44
Бензол
— нитрование 18, 21, 30, 50
— свойства 23, 130—131
— хлорирование 183—185, 199—201
Бризантные ВВ 5, 7—8
Взрывчатые вещества
— — классификация 7—8
— — определение 5
— — применение 6—8
Взрывчатые смеси 7—8
Гейлент см. этилен-NN'-динитроамин 291
Гексаметилентетрамин см. уротропин
Гексаметилентрипероксиддиамин 252
Гексанитробензол 140
Гексанитродифенил 149—150
Гексанитродифениламин (гексил) 7, 248—250
Гексанитродифенилсульфид 150
Гексанитродифенилсульфон 150
Гексил (гексамин) см. гексанитродифениламин
Гексоген (циклотриметилентринитроамин)
— получение 250—287
— применение 7, 251, 274
— свойства 250, 270—274, 287, 289
Гликоль см. этиленгликоль
Гликольдинитрат см. этиленгликольдинитрат
Глицерин 306—307
Глицеринтринитрат (нитроглицерин) 304—326
— получение 304—306, 312—326
— применение 5, 7, 304—305
— свойства 309—312
Гуанидин 293
Гуанидиннитрат 297
Денитрационная колонна 76—77
Денитрация отработанных кислот 75—79
Диазогруппа 19, 22
Диазотирование 19
Дигликольдинитрат см. диэтиленгликольдинитрат
Диглицеринтетранитрат 327
Диметиланилин 50, 228—233, 237—238
Дина см. диэтанол-N-нитроаминдинитрат
Динитрат уротропина 253—254, 263—266, 268
Динитроанизол 48, 203—204
Динитробензолы 7, 48, 130—136, 140—146
Динитрокрезолы 209
Динитроксилолы 48—49, 154
Динитрометан 217—218
Динитронафталины
— получение 165, 171—174
— применение 162, 168—169
— свойства 165—168
Динитропарафины 214
Динитрорезорцин 207
Динитротолуолы 12, 48, 85—86, 102—111
Динитрофенетол 48
Динитрофенол 48, 188—189, 201—203
Динитрохлорбензол 13, 186—188
Депентаэритрит 333
Дипентаэритриттексонитрат 337
Диэтанол-N-нитроаминдинитрат (дина) 298—300
Диэтиленгликоль 329—331
Диэтиленгликольдинитрат (дигликольдинитрат) 329—332
Заместители
— второго рода 45
— ориентация 45, 46, 49
— первого рода 45
Замещения (в ароматических соединениях)
— на нитрогруппу 19, 24
— при нитровании 44—49
соотношение изомеров 46, 47
— электрофильное 28, 30, 45, 49
Изонитросоединения 214
Изопропилбензол (кумол) 177
Катализаторы
— нитровании 21
— хлорирования 184—185
Катион нитрония — см. нитроний катион
Кислотные смеси
— — приготовление 73—75
— — расчет 62—64, 72—73
— — характеристика 48, 60—62, 68
— — хранение 70—72
Кислотооборот 54

Классификация ВВ 7—10
Контроль производства 67—68
Концентрирование кислот 78—79
Крезолы 207—209
Ксилил — см. тринитроксилол
Ксилолы 151—152
Кумол — см. изопропилбензол
Маннитгексанитрат 346—347
Мезитилен 18
Метанитротетрил см. тетранитрофенилметил-N-нитроамин
Метиламин 234—235, 241—212
Метиланилин (монометиланилин) 233—234
Метилнитрат 345
Мононитрат уротропина 253
Монометиланилин см. метиланилин
Мононитробензол 131, 140—144
Мононитроксилолы 152—154
Мононитронафталины 163—165, 171
Мононитропарафины 213—215
Мононитротолуолы 83—85, 102—104
Мононитрохлорбензолы 199—201
Монохлоргидринднинитрат 326—327
Нафталин
— нитрование 18, 21, 29, 50
— получение 162
— свойства 15, 162—163
Нитраторы 65—67
Нитраты — крахмала 355—356
—сахаров 347
—спиртов 5, 338—347
— целлюлозы 347—355
— — получение 351—355
— — применение 347—348
— — свойство 348—351
Нитроалканы 209—224
Нитроамины 8, 224—300
Нитробензол 14, 19, 40—41, 48
Нитробутан 214
Нитрование
— аминов 221—227, 291
— азотной кислотой 14, 15, 24—30
— влияние температуры 49—50
— в присутствии водоотнимающих средств 16
— — — инертного растворителя 18
— — — уксусного ангидрида 17, 24, 31
— — — уксусной кислоты 17, 18, 24 31
— катализаторы 21—23
— кинетика 30—31, 40—44
— контроль процесса 67—68
— механизм с азотной кислотой 25—30
— — с серно-азотными смесями 31—40
— окислами азота 19—21
— окислительное 21—23, 189—190
— олефинов 210—213
— органическими нитратами 18
— парофазное 211—213, 216—217
— побочные процессы 50—54
— практика, аппаратура 65—68
— серно-азотной кислотной смесью 24, 31—44
— солями азотной кислоты 16—17
— с отгонкой воды 23—24
— сульфокислот фенола 181—183, 195—196
— теоретические основы процесса 14—54
Нитрогексан 214
Нитрогликоль — см. этиленгликольдинитрат
Нитроглицерин — см. глицернитринитрат
Нитрогруппа 9, 13, 19
Нитрозогруппа 9, 28
Нитрогуанидин 6, 293—298
Нитрозил катион 28, 29, 51, 225
Нитрозилсерная кислота 20, 53, 76—77
Нитрозные газы — см. окислы азота
Нитрозобутилглицеринтетранитрат 346
Нитрокрахмал—см. нитраты крахмала
Нитроловые кислоты 215
Нитроолефины 216
Нитрометан 212, 214—217
Нитроний катион (катион нитрония) 17, 21, 26, 27, 29, 31, 35—39, 44, 45, 49, 50
Нитропарафины 209—224
Нитропентан 214
Нитропропан 214
Нитросахара — см. нитраты сахара
Нитросерная кислота 31
Нитросоединения
— анализ 11—12
восстановление 11
— общая характеристика 8—14
— — — ароматического ряда 9—10
— — — жирного ряда 9—10, 209—224
— получение 19—20
— свойства 9, 11—14
Нитроформ — см. тринитрометан
Нитрохлорбензол 186
Нитроэтан 212, 214
Нитроэфиры — см. эфиры азотной кислоты
Окисление 15, 50—54, 211, 224, 232, 263
Окислительное нитрование 21—23, 183—190
Окислы азота 19—21, 79—80, 211, 254
Оксиликвиты 8
Октоген (циклотетраметилентетранитроамин) 266—269, 284, 287—290
Ориентация
— в замещенных бензола 17
— при нитровании 17, 21
Отработанная кислота 68—70
— — переработка (денитрация) 75—79
Пентаэритрит 332—334, 338—342, 344
Пентаэритриттетранитрат (тэн) 7, 332—343
Перхлоратные ВВ 8
Пикрамид — см. тринитроанилин
Пикрат аммония 193
Пикриновая кислота см. тринитрофенол
Пироксилин 5, 7, 350, 351
Псевдонитролы 215
Реакции
— Зандмайера 19
— Коновалова 21, 210
— Мейера 210
— Росса 266, 285
— Ульмана 149
— Фриделя и Крафтса 11
Резорцин 204—207
Свет влияние
— — на нитросоединения 13
— — на тротил 86
Серная кислота 16, 69
Серно-азотная кислотная смесь 16, 32—37, 60—64
Стифниновая кислота — см. тринитрорезорцин
Сточные воды, обезвреживание 126—127
Сульфаминовая кислота 264, 281—282
Сульфирование 16, 178—181
Сульфокислоты 178—182, 195—196
Сульфоны 179

Тетранитроанилин 244
Тетранитробензол 139—140
Тетранитрометан
— получение 50, 220, 222—223
— применение 216, 221
— свойства 220—222
Тетранитронафталин 170—171
Тетранитрофенилметил-N-нитроамин (метанитротетрил) 233, 245
Тетрил (тринитрофенил-N-метилнитроамин)
— получение 227—243
— применение 5, 7, 228, 237
— свойства 228—237
Техника безопасности
— — при производстве гексогена 285—287
— — — — нитроглицерина 318—319
— — — тетрила 242—243
— — — — тротила 127—130
— — — — тэна 344
Толуол 23, 81—83
Тринитроанизол 204
Тринитроанилин (пикрамид) 236, 243
Тринитробензол
— получение 19, 20, 130, 136, 146—149
— свойства 12, 136—139
Тринитрокрезолы 207—209
Тринитроксилолы (ксилил)
— получение 151, 154, 155, 158—162
— применение 151
— свойства 12, 155—158
Тринитрометан (нитроформ) 219—220
Тринитро-1,3-ди-(метил-N-нитроамин)-бензол (дитетрих) 246—247
Тринитро-3-метилфенил-N-нитроамин (метилтетрил) 246
Тринитронафталины
— получение 169, 174—175
— применение 170
— свойства 169—170
Тринитрорезорцин (стифниновая кислота) 50, 204—207
Тринитротолуол (тротил) 80—130
— получение 80, 86—88, 98—130
— применение 5—7, 80—81, 97—98
— свойства 12, 41, 88—97
Тринитро-N-триметил-N-нитроаминобензол (тритетрил) 247
Тринитрофенилэтил-N-нитроамин (этилтетрил) 247
Тринитрофенетол 204
Тринитрофенол (пикриновая кислота) 5, 7, 12, 14, 175—203
— получение из бензола 183—190, 199—203
— — из фенола 176—183, 195—199
— применение 193—195
— свойства 190—195
Тротил см. тринитротолуол
Тэн см. пентаэритриттетранитрат
Уксусная кислота 17, 18, 30, 253, 266, 285—287, 289
Уксусный ангидрид
— — в реакции конденсации 17, 265—270, 284—287, 290
— в реакции нитрования 16, 17
Уротропин (гексаметилентетрамин) 250—270, 275—281, 283—285, 289
Фактор нитрующей активности (фна) 61—62, 64
Факторы, обусловливающие технологическое оформление процесса 54—60
Фенол
— нитрование 18, 29, 31, 181—183
— получение 176—177
— свойства 176—178
— сульфирование 178—181
Формальдегид 250, 253, 256—258, 261—265, 272
Хлорбензол
— нитрование 48, 186—187, 201—202, 231, 241—242
— получение 183—185, 199—201
— свойства 185
Хлорнитробензол 49, 186
Хлористый пикрил 216
Хлоратные ВВ 8
Целлюлоза 33, 347—348, 351—352
Циклотетраметилентетранитроамин см. октоген
Циклотриметилентринитроамин — см. гексоген
Циклотриметилентринитрозоамин 290—291
Эдна — см. этилен-N-динитроамин
Этилбензол 30
Этиленгликоль (гликоль) 326—327
Этиленгликольдинитрат (гликольдинитрат, нитрогликоль)
— получение 328—329
— применение 7, 328
— свойства 328
Этилен-N-динитроамин (эдна) 291—293
Этиленмочевина 291
Этилнитрат 151, 153
Эфиры азотистой кислоты 210—211, 215
Эфиры азотной кислоты 301—357

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Введение 5

1. Возникновение и развитие производства взрывчатых веществ 5
2. Классификация бризантных взрывчатых веществ 7

ЧАСТЬ I. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Глава первая. Общая характеристика нитросоединений ароматического ряда 10

Глава вторая. Теоретические основы процесса нитрования ароматических соединений 14

А. Способы введения нитрогрупп 15

§ 1. Нитрование азотной кислотой 15
§ 2. Нитрование в присутствии водоотнимающих средств 16
§ 3. Нитрование солями азотной кислоты 16
§ 4. Нитрование в присутствии уксусной кислоты 17
§ 5. Нитрование в присутствии инертного растворителя 18
§ 6. Нитрование органическими нитратами 18
§ 7. Получение нитросоединений путем замещения сульфо-амино-или диазогруппы нитрогруппами 19
§ 8. Нитрование окислами азота 19
§ 9. Нитрование в присутствии катализаторов 21
§ 10. Нитрование азотной кислотой с отгонкой воды 23

Б. Механизм нитрования 24

§ 1. Механизм нитрования азотной кислотой 25
§ 2. Кинетика нитрования азотной кислотой 30
§ 3. Механизм нитрования серно-азотной кислотной смесью 31
§ 4. Кинетика нитрования серно-азотной кислотной смесью 40

В. Влияние заместителей на скорость и результат нитрования 44

Г. Влияние температуры на скорость реакции нитровании 49

Д. Побочные процессы, сопровождающие нитрование 50

Глава третья. Технологическое оформление процесса нитрования 54

А. Факторы, обусловливающие технологическое оформление процесса . . . 54

§ 1. Стадийность процесса 55
§ 2. Порядок слива компонентов 56
§ 3. Кислотооборот 58
§ 4. Цикличность процесса 59

Б. Кислотные смеси, применяемые для нитрования 60

§ 1. Практическая характеристика кислотных смесей 60
§ 2. Расход кислот для нитрования 62

В. Аппаратура 65

§ 1. Нитраторы 65
§ 2. Аппараты для отделения нитропродуктов от отработанных кислот 67

Г. Контроль процесса нитрования 67

Глава четвертая. Кислотное хозяйство 68

А. Общая характеристика кислот, применяемых для нитрования 68

Б. Транспортировка и хранение кислот 70

Стр.
В. Расчет кислотных смесей 72
Г. Приготовление кислотных смесей 73
Д. Переработка отработанных кислот 75
§ 1. Денитрация отработанных кислот 75
§ 2. Концентрирование денитрированных кислот 78
Е. Поглощение окислов азота 79
Глава пятая. **Химия и технология нитросоединений ароматического ряда** . . . 80
А. Тринитротолуол и другие нитропроизводные толуола 80
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения тротила и полупродуктов его синтеза 81
§ 2. Технология производства тротила 98
Б. Динитробензол и другие нитропроизводные бензола 130
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитропроизводных бензола 130
§ 2. Технология производства нитропроизводных бензола 140
В. Нитропроизводные, включающие два бензольных кольца 149
Г. Тринитроксилол и другие нитропроизводные ксилола 151
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитропроизводных ксилола 151
§ 2. Технология производства тринитроксилола 158
Д. Динитронафталин и другие нитропроизводные нафталина 162
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитропроизводных нафталина 162
§ 2. Технология производства нитронафталинов 171
Е. Тринитрофенол и другие нитропроизводные фенолов 175
§ 1. Химизм получения нитропроизводных фенола 176
§ 2. Свойства и области применения тринитрофенола 190
§ 3. Технология производства тринитрофенола 195
§ 4. Эфиры нитрофенола 203
§ 5. Тринитрорезорцин 204
§ 6. Тринитрокрезол и другие нитропроизводные крезола 207
Глава шестая. **Нитросоединения жирного ряда** 209
А. Общая характеристика 209
Б. Основные представители нитропарафинов 216
§ 1. Нитрометан 216
§ 2. Динитрометан 217
§ 3. Тринитрометан 218
§ 4. Тетранитрометан 220

ЧАСТЬ II. НИТРОАМИНЫ

Глава седьмая. **Общая характеристика нитроаминов** 224
Глава восьмая. **Химия и технология нитроаминов** 227
А. Тетрил и другие нитропроизводные ароматических аминов 227
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения тетрила 228
§ 2. Технология производства тетрила 237
§ 3. Аналоги тетрила 243
§ 4. Гексанитродифениламин (гексил) 248
Б. Гексоген и другие нитропроизводные гетероциклических аминов 250
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения гексогена 251
§ 2. Технология производства гексогена 274
§ 3. Аналоги гексогена 287
В. Нитроамины жирного ряда 291
§ 1. Этилен-NN′-динитроамин (эдна) 291
§ 2. Нитрогуанидин 293
§ 3. Диэтанол-N-нитроаминдинитрат (дина) 298

ЧАСТЬ III. ЭФИРЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Глава девятая. **Общая характеристика эфиров азотной кислоты** 301
Глава десятая. **Химия и технология эфиров азотной кислоты** 304
А. Глицеринтринитрат 304

Стр.
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитроглицерина 305
§ 2. Технология производства нитроглицерина 312
Б. Другие взрывчатые эфиры глицерина 326
§ 1. Монохлоргидринднинтрат 326
§ 2. Диглицеринтетранитрат 327
В. Этиленгликольдинитрат и диэтиленгликольдинитрат 327
§ 1. Этиленгликольдинитрат (нитрогликоль) 328
§ 2. Диэтиленгликольдинитрат (дигликольдинитрат) 329
Г. Пентаэритриттетранитрат (тэн, пентрит) 332
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения тэна 332
§ 2. Технология производства тэна 338
Д. Азотнокислые эфиры прочих спиртов 345
§ 1. Метилинтрат 345
§ 2. Нитроизобутилглицеринтринитрат 346
§ 3. Маннитгексанитрат (нитроманнит) 346
§ 4. Нитраты смеси сахара и глицерина 347
Е. Нитраты целлюлозы 347
§ 1. Химизм получения, свойства и области применения нитратов целлюлозы 348
§ 2. Технология производства нитроцеллюлозы 351
Ж. Нитраты крахмала 355
Приложения 357
Литература 376
Предметный указатель 391

114134
Фундаментальная библиотека
ЛГПИ
имени Ленсовета

Евгения Юлиановна Орлова

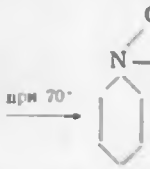
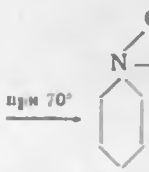
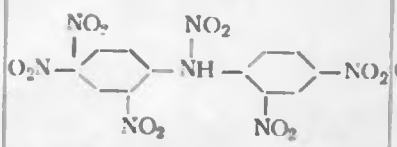
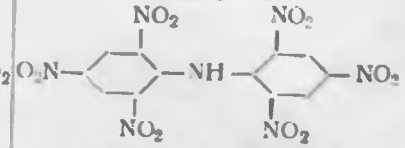
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

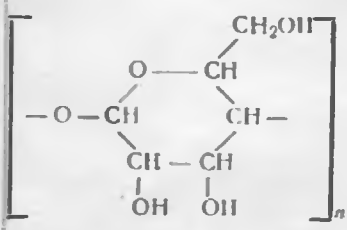
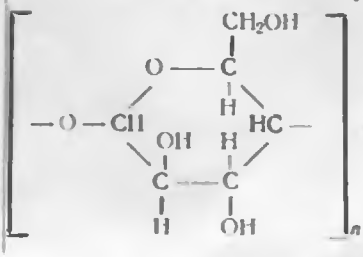
Редактор *Т. М. Кунявская* Техн. редактор *В. П. Рожин*

Г-64388. Подписано в печать 18/V 1960 г. Учетно-изд. л. 34,80.
Формат бумаги 70×108 1/16 = 12,38 бум. л.—33,91 печ. л.
Цена 19 р. 40 к. в переплете Тираж 3060 экз. Заказ 25/9614

Типография Оборонгиза

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
23	13 снизу	концентрируется	конденсируется
26	4 снизу	$+NO_3$;	$+NO_3^{\ominus}$;
27	7 сверху	$[NO_2]^{\ominus}\cdot[ClO_4]^{\ominus}$	$[NO_2]^{\oplus}\cdot[ClO_4]^{\ominus}$
27	20 снизу	$\rightarrow Ar-NO_2^{\oplus}+$	$\rightarrow Ar-NO_2+$
134	16 сверху		
189	10 снизу	$\rightarrow C_6H_4HgNO_3+$	$\rightarrow C_6H_4HgNO_3+$
218	2 сверху		
272	25 снизу	$(CH_2NNO_2)_3+2H_2SO_4\rightarrow 3CH_2O+$ $+2HNSO_5+2N_2+H_2O.$	$(CH_2NNO_2)_3\rightarrow 3CH_2O+3N_2O.$
274	После табл. 86 6 сверху	$(\varphi=1,7)$	$(\rho=1,7)$
275	15 снизу	последовательно	параллельно
308	7 сверху	CH_2OH $CHONO_2$ β CH_2OH	CH_2OH $CHONO_2$ β CH_2OH
343	Подпись под фиг. 109	*5* — нитрализатор	*5* — нейтрализатор

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
348	24 снизу		

Зак. 25/9614